

Synchrotron- und laseraktiviertes Wachstum
von Edelmetallpartikeln in Gläsern:
Partikelgrößenabhängige lineare und
nichtlineare Photolumineszenz

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Chem. Maik Eichelbaum
geboren am 18.08.1980 in Lutherstadt Wittenberg

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. Christian Limberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Klaus Rademann
2. Prof. Dr. Ulrich Panne
3. Prof. Dr. Gianfranco Pacchioni

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 2008

Abstract

Within this work, the novel technique of synchrotron X-ray activation has been developed and was used in combination with subsequent annealing to generate noble metal particles spatially resolved and on demand in noble metal ion-doped soda-lime silicate glasses. The photoactivation technique has enabled the separation of nucleation and growth of noble metal particles. Thus, atomic particles and the early stages of the cluster growth process could be identified for the very first time. The glasses have been characterised by photoluminescence, UV-Vis absorption, EPR, SAXS and XANES spectroscopy. As a result, the red luminescing gold dimer could be identified in synchrotron activated gold-doped glasses. Thermal annealing at 550°C has induced the growth of gold nanoparticles by heterogeneous nucleation. As a model for the nucleation center a gold dimer bound to a silanolate center has been suggested. In contrast to gold, in synchrotron activated silver-doped glasses non-luminescent silver atoms have been generated. Annealing at 300°C has induced the growth of luminescent atomic silver particles. After a thermal treatment at a higher temperature of 500°C non-emitting silver nanoparticles have been generated. The early stages of the gold and silver cluster growth process have been identified as efficient donors in photoluminescence energy transfer processes. Therefore, the luminescence of glass-intrinsic luminescence centers as well as the phosphorescence of co-doped trivalent lanthanoid ions could be enhanced significantly.

As for nonlinear luminescence studies, an unprecedented increase of the gold amount of up to 20 mol% has been achieved by the preparation of ultrathin silicate-titanate layers with a combined sol-gel and spin-coating approach. The photoluminescence of the gold nanoparticles generated by annealing at 300°C could be excited by a three-photon induced process. Furthermore, the technique of confocal titanium:sapphire laser activation has been developed to write nanometer-sized patterns containing luminescent gold nanoparticles into the glassy layers. TEM and SEM studies have shown, that the gold nanoparticles are not only embedded within the thin films, but are also located on top of the glassy layers. Furthermore, their accessibility to biological molecules has been proven by determining the surface-enhanced Raman scattering of adsorbed adenine molecules.

Keywords:

gold, silver, photoluminescence, glass

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der Synchrotronröntgenaktivierung entwickelt und angewandt, um in Kombination mit einer thermischen Behandlung gezielt und orts aufgelöst Edelmetallpartikel verschiedener Größen in Edelmetallionen-dotierten Natron-Kalk-Silicatgläsern zu erzeugen. Durch diese Photoaktivierung war es möglich, den Nukleations- vom Wachstumsprozess der Edelmetallpartikel zu trennen und damit erstmalig atomare Partikel und die Frühstadien des Wachstumsprozesses zu identifizieren. Die Gläser wurden mit Photolumineszenz-, UV-Vis-Absorptions-, EPR-, SAXS- sowie XANES-Spektroskopie untersucht. So konnten in synchrotronaktivierten Gold-dotierten Gläsern rot lumineszierende Golddimere nachgewiesen werden. Die thermische Behandlung bei 550°C führte über eine heterogene Nukleation zum Wachstum von Goldnanopartikeln. Als Modell für das heterogene Nukleationszentrum wurde das an eine Silanolateinheit gebundene Golddimer entwickelt. In synchrotronaktivierten Silber-dotierten Gläsern bildeten sich dagegen zunächst nicht lumineszierende Silberatome. Während das Tempern bei 300°C zur Entstehung lumineszierender atomarer Silberteilchen führte, induzierte die thermische Behandlung bei 500°C das Wachstum nicht emittierender Silbernanopartikel. Die Frühstadien des Gold- und Silberpartikelwachstums wurden als effiziente Donoren in Photolumineszenz-Energietransferprozessen identifiziert. So konnte die Phosphoreszenz sowohl glasintrinsischer Lumineszenzzentren als auch codotierter trivalenter Lanthanoidionen signifikant verstärkt werden.

Durch die Anwendung eines kombinierten Sol-Gel- und Spin-Coating-Verfahrens konnten ultradünne Gold-dotierte Silicat-Titanat-Glasschichten mit einer Goldkonzentration von bis zu 20 mol% hergestellt werden. Die Goldnanopartikel, welche durch Tempern bei 300°C erzeugt wurden, waren durch eine dreiphotonisch induzierte Lumineszenz charakterisiert. Weiterhin konnte die Methode der konfokalen Titan:Saphir-Laseraktivierung entwickelt und damit lumineszierende Goldnanopartikel-haltige, nanometergroße Strukturen in die Glasschichten geschrieben werden. TEM- und REM-Studien haben gezeigt, dass die Goldnanopartikel nicht nur in die Glasschicht eingebettet sind, sondern sich auch auf der Oberfläche befinden. Die Zugänglichkeit gegenüber Biomolekülen konnte durch den Nachweis der Oberflächen-verstärkten Ramanstreuung adsorbierter Adeninmoleküle bewiesen werden.

Schlagwörter:

Gold, Silber, Photolumineszenz, Glas

Widmung

Meiner Familie. Ohne die ich nicht hier wäre; nicht auf der Welt, nicht an der Uni, und erst recht nicht mitten im Leben.

*Was hilft Euch Schönheit, junges Blut?
Das ist wohl alles schön und gut,
Allein man läßt's auch alles sein;
Man lobt Euch halb mit Erbarmen.
Nach Golde drängt,
Am Golde hängt
Doch alles! Ach, wir Armen!*

Johann Wolfgang Goethe, Faust I

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zielsetzung	6
2	Gold und Silber in anorganischen Gläsern	7
2.1	Der Glaszustand	7
2.1.1	Optische Eigenschaften	8
2.2	Erzeugung von Edelmetallnanopartikeln in Gläsern	10
2.3	Nukleation und Wachstum von Edelmetallpartikeln in Gläsern	12
2.4	Der Sol-Gel-Prozess	14
3	Optische Eigenschaften von Edelmetallclustern	17
3.1	Lichtabsorption und -streuung von Edelmetallpartikeln	17
3.1.1	Das Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell	17
3.1.2	Quasi-statische Näherung für kugelsymmetrische Metallcluster in einem elektrischen Feld	19
3.1.3	Mie-Theorie	21
3.1.4	Intrinsische Clustergrößeneffekte	25
3.1.5	Nahfeldverstärkung	27
3.2	Photolumineszenz von Edelmetallpartikeln	31
3.2.1	Einphotonisch angeregte (lineare) Lumineszenz	31
3.2.2	Mehrphotonisch angeregte (nichtlineare) Lumineszenz .	41
4	Experimentelle Methoden	44
4.1	UV-Vis-Absorptionsspektroskopie	44
4.2	Photolumineszenzspektroskopie	45
4.2.1	Einphotonen-Lumineszenzspektroskopie	45
4.2.2	Mehrphotonen-Lumineszenzspektroskopie	47
4.3	Ramanspektroskopie	48
4.3.1	Grundlagen	48
4.3.2	Raman-Spektrometer	49
4.4	Elektronen-Paramagnetische-Resonanzspektroskopie (EPR) . .	50

4.4.1	Grundlagen	50
4.4.2	EPR-Parameter	51
4.4.3	EPR-Spektrometer	53
4.5	Elektronenmikroskopie	55
4.5.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	55
4.5.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	61
4.5.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	63
4.6	Spektroskopie mit Synchrotronröntgenstrahlung	64
4.6.1	Synchrotronstrahlung	64
4.6.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	65
4.6.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES)	66
4.6.4	Die BAMline	68
4.6.5	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	69
4.6.6	Die HMI 7T-MPW-SAXS beamline	73
5	Herstellung der Glasproben	75
5.1	Natron-Kalk-Silicatgläser	75
5.1.1	Das Schmelzverfahren	75
5.1.2	Glasanalyse	77
5.1.3	Aktivierung und thermische Behandlung	78
5.2	Sol-Gel-Spin-Coating	79
5.2.1	Solherstellung	79
5.2.2	Spin-Coating	80
5.2.3	Aktivierung und thermische Behandlung	81
5.2.4	Silber-dotierte Glasschichten	81
6	Die Erzeugung von Golddimeren und Silberatomen mit Synchrotronstrahlung	82
6.1	UV-Vis-Absorptionsspektroskopie	82
6.1.1	Goldhaltige Gläser	82
6.1.2	Silberhaltige Gläser	85
6.2	EPR-Spektroskopie	86
6.2.1	Goldhaltige Gläser	86
6.2.2	Silberhaltige Gläser	87
6.2.3	Diskussion über das Fehlen goldspezifischer EPR-Signale	90
6.3	Photolumineszenzspektroskopie	94
6.3.1	Goldhaltige Gläser	94
6.3.2	Diskussion der PL-Spektren	96
6.3.3	Silberhaltige Gläser	104
6.4	Zusammenfassung	105

7	Photolumineszenz-Energietransfer durch atomare Edelmetallpartikel	107
7.1	Goldhaltige Gläser	107
7.1.1	UV-Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie	107
7.1.2	SAXS-Spektroskopie	111
7.1.3	Diskussion des Partikelwachstumsprozesses	119
7.1.4	Modell eines Gold-haltigen Nukleationszentrums	122
7.2	Silberhaltige Gläser	127
7.2.1	Photolumineszenzspektroskopie	127
7.2.2	EPR-Spektroskopie	135
7.2.3	SAXS-Spektroskopie	138
7.2.4	Diskussion der silberspezifischen Lumineszenz	140
7.3	Die Interpretation der „grünen“ Photolumineszenz Gold- und Silber-dotierter Gläser	144
7.4	Die Verstärkung der Lanthanoid-Lumineszenz	154
7.4.1	Die Phosphoreszenz des trivalenten Europiumions	156
7.4.2	Die Phosphoreszenz der trivalenten Samarium-, Terbi- um- und Dysprosiumionen	164
7.4.3	Diskussion der Edelmetall-verstärkten Photolumineszenz trivalenter Lanthanoidionen	167
7.5	Mikrostrukturierung mit Synchrotronröntgenlithographie	174
7.6	Zusammenfassung und Ausblick	178
8	Mehrphotonisch induzierte Lumineszenz von Goldnanopartikeln	182
8.1	Charakterisierung der Gold-dotierten dünnen Filme	183
8.2	Mehrphotonisch induzierte Lumineszenz	188
8.3	Diskussion der nichtlinearen Photolumineszenz	193
8.4	Nanostrukturierung mit Ti:Sa-Laserstrahlung	201
8.5	Oberflächen-verstärkte Ramanstreuung von Adenin auf Goldnanopartikel-haltigen Filmen	203
8.6	Zusammenfassung und Ausblick	206
9	Literaturverzeichnis	209
A	Publikationsliste	223
B	Abkürzungen	225
C	Danksagung	226

Kapitel 1

Einleitung

„Die Farben der kolloidalen Goldlösungen erklären sich durch das Zusammenwirken zweier Eigenschaften der Goldteilchen. Die Goldteilchen haben nämlich ein recht scharfes Maximum des Absorptionsvermögens im Grün, und zweitens ein Maximum des Reflexionsvermögens im Rotgelb. Sehr kleine Teilchen reflektieren schwach und absorbieren stark, sie machen die Lösung daher rubinrot. Grobe Teilchen reflektieren stark, zugleich wird die Kurve der reinen Absorption für sie niedriger und flacher, sie machen die Lösung deswegen blau. Für die Farbe der allergrößten Lösungen ist allein die Eigenschaft des Goldes, den rotgelben Teil des Spektrums stark zu reflektieren, ausschlaggebend, dadurch kommt ihre weniger satte blaugrüne Farbe zustande.“ „Bei sehr feiner Verteilung des Metalles in der Lösung ist die Farbe unabhängig von der Teilchengröße, der Absorptionskoeffizient ist der Konzentration der Lösung einfach proportional.

Dieser Satz kann natürlich nur bis zu einer gewissen unteren Grenze in der Kleinheit der Teilchen Gültigkeit haben, da die Goldatome sich sicher optisch anders verhalten als kleine Goldkügelchen. Es wäre daher wahrscheinlich sehr interessant, die Absorption der Lösungen mit allerkleinsten amikroskopischen Teilchen zu untersuchen und gewissermaßen optisch den Vorgang zu verfolgen, wie sich die Goldteilchen aus den Atomen aufbauen.“

Gustav Mie, 1908^[1]



Abbildung 1.1: Römischer Lycurgus-Kelch (British Museum, London) aus dem 4. Jhd. n. Chr. Das linke Bild wurde mit Weißlichtbeleuchtung im Hintergrund aufgenommen, das rechte mit indirekter Beleuchtung.

Anhand des Goldrubinglases kann auf eindrucksvolle Weise nachvollzogen werden, wie sich eine Forschungsrichtung, welche heutzutage sehr allgemein als „Nanotechnologie“ bezeichnet wird, im Verlaufe der Jahrhunderte (oder sogar Jahrtausende) entwickelt hat. Es zeigt sich auch, dass die Visionen, welche heute die Forschung in diesem Bereich tragen, auf eine Zeit zurückgehen, in der man sich nicht vorstellen konnte, Nanopartikel oder sogar einzelne Atome jemals „sehen“ zu können.

Die Idee zur Färbung von Gläsern durch Goldzusätze lässt sich nach heutigem Kenntnisstand bis in die Blütezeit der Assyrier im 7. Jahrhundert v. Chr. zurückverfolgen. So stammt die älteste bekannte Vorschrift zur Herstellung eines durch Gold rot gefärbten Glases („rote Korallen“) aus der Tontafelbibliothek des Ashurbanipal in Ninive.^[2] Das älteste erhaltene Exemplar eines Goldrubinglases wird dem 4. Jahrhundert n. Chr. zugeordnet. Der 16,5 cm hohe Lycurgus-Kelch entstand wahrscheinlich in Rom und zeigt auf anschauliche Weise den von Gustav Mie^[1] eindrücklich beschriebenen Dichroismus der enthaltenen Gold- und Silberkolloide. So erscheint das Glas im Durchlicht rubinrot aufgrund der Absorption grünen Lichts. In Reflexion betrachtet, ist der Lycurgus-Kelch dagegen grün-opak gefärbt (Abbildung 1.1).

Nachdem diese Kunst offenbar für viele Jahre in Vergessenheit geriet, setzte 1679 schließlich Johann Kunckel von Löwenstern mit dem Buch „Ars Vitraria Experimentalis“ einen Meilenstein. Das Kompendium enthielt die Übersetzung der sieben Bücher des Florentiner „Chymikus“ Antonio Neri über die Herstellung gefärbter Glasflüsse („L’arte vetraria distinta in libri sette“, 1612) sowie Erkenntnisse aus eigenen Versuchen.^[3] Obwohl darin bereits über die Rotfärbung von Gläsern mit Gold berichtet wird, konnte Kunckel wahrscheinlich erst seit 1684/85 fabrikmäßig in der Glashütte auf dem Hakendamm bei Potsdam Goldrubinglasgefäße hoher Qualität (statt wie bisher nur Farbglasstücke als Edelsteinimitate) herstellen. In dieser Zeit soll er von den Arbeiten des Apothekers Dr. Andreas Cassius über die Herstellung von Goldpurpur aus der Reaktion von Gold(III)-chlorid mit Zinn(II)-chlorid („praecipitatio Solis cum Jove“) erfahren haben. Mit dieser Kenntnis konnte Kunckel wohl erstmalig das „präzipitierte Solis mit dem Glas vereinigen und die Farbe eines rothen durchsichtigen Rubins hervorbringen“.^[4] Als Färbemittel wurde hierzu Dukatengold in Scheidewasser aufgelöst. Das Besondere des Verfahrens war neben der exakten Rezeptur die hohe Schmelztemperatur sowie die thermische Nachbehandlung des Glases, denn die rubinrote Anlauf-färbung stellt sich erst nach erneutem Erwärmen der erstarrten Schmelze ein. Kunckel selbst hat allerdings seine Goldrubinglasvorschrift nie veröffentlicht. Dennoch entwickelten in den darauf folgenden Jahren mehrere Hütten insbesondere in Böhmen auf Grundlage des Cassius’schen Goldpurpurs eigene Goldrubingläser.^[4]

Wissenschaftlich beschäftigte sich wohl erstmals Michael Faraday mit den optischen Eigenschaften der Goldteilchen.^[5] Sein Vortrag vor der Royal Society of London im Jahr 1857 mit dem Thema „Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light“^[6] gilt als Grundstein der modernen Kolloidwissenschaften, obwohl Graham^[7] erst 4 Jahre später den Begriff „Kolloid“ prägen sollte. Faraday wusste um das Goldrubinglas und den Cassius’schen Goldpurpur, und er vermutete, dass die Farbigkeit von der Größe kleinster Goldpartikel abhängen musste. Mit den experimentellen Methoden der damaligen Zeit konnte er diese jedoch nicht sichtbar machen: „The state of division must be extreme; they have not as yet been seen by any power of the microscope“.^[6] Er nahm an, dass die Partikel viel kleiner als die Wellenlänge des Lichts sein mussten. Erst mit der Entwicklung des Elektronenmikroskops konnte seine Vermutung bestätigt werden, denn die nach seinem Verfahren erzeugten Goldteilchen sind zwischen 3 und 30 nm groß.^[8;9]

Eine analytische Beschreibung der optischen Eigenschaften kleiner Metallteilchen in einem dielektrischen Medium lieferte erstmals Maxwell-Garnett.^[10] Er bewies, dass sich die Farben kolloidaler Metalle mit der von Lorenz entwickelten Theorie für optisch inhomogene Medien^[11] erklären lassen. So

konnten auch die Farbumwandlungen von kolloidalem Gold in eintrocknender Gelatine, welche von Zsigmondy beobachtet wurden,^[12] durch dipolare Wechselwirkungen zwischen den Goldteilchen beschrieben werden. Allerdings hatte diese Theorie ihre Grenzen bei der Betrachtung sehr verdünnter Lösungen. 1908 lieferte schließlich Gustav Mie eine exakte Beschreibung der Lichtabsorption und -streuung kugelförmiger Metallteilchen über einen weiten Größenbereich,^[1] die schließlich von Gans auf ellipsoidale Partikel erweitert wurde.^[13]

Während die Mie-Theorie auf der phänomenologischen Beschreibung der optischen Eigenschaften durch die Dielektrizitätsfunktion des Festkörpers basiert, erfolgte die physikalische Deutung erst in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts durch Kreibitz et al.^[14–17] Wie im Drude-Modell für ein freies Elektronengas kann die Wechselwirkung eines Metallpartikels mit dem oszillierenden elektrischen Feld einer Lichtwelle unter Resonanzbedingungen die Anregung einer kollektiven Schwingung der Leitungselektronen verursachen. Das Quant dieser Plasmaschwingung wird als Oberflächenplasmon-Polariton bezeichnet, oder aber auch abkürzend als Oberflächenplasmon.

Nachdem das Absorptions- und Streuverhalten kleiner Gold-, aber auch Silberpartikel weitestgehend beschrieben war, entfachte jüngst die Entdeckung neuer, völlig unerwarteter Eigenschaften ein überragendes Interesse an den doch eigentlich so intensiv studierten Edelmetallteilchen: Die Verstärkung von Raman-Signalen organischer Moleküle (surface-enhanced Raman scattering, SERS) die an Gold- oder Silbernanostrukturen adsorbiert sind, bis zu einem Faktor von 10^{14} führte beispielsweise zu einem Quantensprung in der Einzelmolekülspektroskopie.^[18–20] Edelmetallnanopartikel können aber gleichsam als optische Nanoantennen die Lumineszenz einzelner Moleküle um mehr als eine Größenordnung verstärken.^[21;22] Einen wahren Goldrausch löste die überraschende katalytische Aktivität des „Edel“-Metalles Gold aus. So vermögen Goldnanopartikel bereits bei -77°C die Oxidation von Kohlenmonoxid zu katalysieren, eine Tatsache, die insbesondere für die Abgasreinigung von großer Bedeutung sein könnte.^[23–25]

Die Photolumineszenz (PL) von Gold- und Silberclustern unterschiedlicher Größe ist eine weitere, hochinteressante Eigenschaft, die erst vor wenigen Jahren in den Blickpunkt der Forschung gerückt ist, obwohl Mooradian bereits 1969 über eine Lumineszenz des Goldes berichtete.^[26] Weil die Quantenausbeute jedoch mit lediglich 10^{-10} abgeschätzt wurde, galten Metalle für lange Zeit als (nahezu) nichtlumineszent. Erst 30 Jahre später ist von Wilcoxon et al. eine sichtbare PL von Goldnanopartikeln, die nicht größer als 5 nm waren, mit einer Quantenausbeute von 10^{-4} - 10^{-5} beschrieben worden.^[27] Bei stäbchenförmigen Nanopartikeln wurden sogar Quantenausbeuten von bis zu 10^{-3} gemessen.^[28] Jüngst konnte zudem gezeigt werden, dass durch mehr-

photonische Anregung, beispielsweise mit der Fundamentalwellenlänge eines Titan:Saphir-Femtosekundenlasers bei 790 nm, die Effizienz der PL deutlich aufgrund von Feldverstärkungseffekten gesteigert werden kann.^[29;30]

Die Lumineszenz der aller kleinsten Edelmetallcluster, die nur aus wenigen Atomen bestehen, ist spätestens seit der Arbeit von Peyser et al. über die photoaktivierte Fluoreszenz von Silberclustern in Silberoxidfilmen im Brennpunkt des Interesses.^[31] Zuvor gelang es insbesondere Ozin et al.,^[32] Buttet et al.^[33] und Ertl et al.^[34] Gold- und Silbercluster mittels Co-Kondensation größenselektiert in Edelgasmatrizen bei tiefen Temperaturen zu isolieren und zu spektroskopieren. Die kleinsten „proto-plasmonischen“ Teilchen sind vor allem deshalb interessant, weil sie die Brücke zwischen den atomaren Clustern mit individuellen, molekularen und nicht skalierbaren Eigenschaften („every atom counts“) und den plasmonischen Nanopartikeln, deren Eigenschaften sich systematisch mit der Größe verändern, schlagen.^[35] Die Stabilisierung dieser Teilchen bei Raumtemperatur sowie die Herstellung mit weniger aufwändigen Verfahren ist jedoch notwendig, wenn mögliche Anwendungen wie die Fluoreszenzmarkierung biologisch interessanter Moleküle, neuartige Energietransferpaare oder lichtemittierende Bauteile in der Nano-Optoelektronik in die Praxis umgesetzt werden sollen. Im Gegensatz zu nanometergroßen Partikeln ist die Synthese atomarer Cluster schwierig, weil diese sehr schnell zu größeren Teilchen aggregieren. Daher gab es jüngst vielfältige Anstrengungen, Gold- und Silbercluster durch Liganden wie Triphenylphosphan,^[36] Dendrimere^[37–39] oder Thiolate^[40;41] zu stabilisieren. Allerdings wird lebhaft diskutiert, inwieweit diese Liganden die optischen Eigenschaften der Metallcluster beeinflussen.^[41–44] Bisher konnten die Ergebnisse der Edelgasmatrixisolation nicht anhand dieser Methodik reproduziert werden.

An dieser Stelle könnte die Stabilisierung atomarer Metallcluster in einer Glasmatrix zur Lösung dieser Problematik beitragen. Wenn es gelingen würde, auch die kleinsten Cluster in einem anorganischen Glas zu isolieren, so sollten deren Absorption und Lumineszenz am ehesten mit den spektroskopischen Daten Edelgasmatrix-isolierter Teilchen korrelieren. Die optischen Eigenschaften der Glasmatrix werden durch die (leicht zu messende) Dielektrizitätskonstante bestimmt, so dass sich der Einfluss des Glases lediglich durch eine systematische dielektrische Verschiebung der Absorptions- und Lumineszenzmaxima bemerkbar machen sollte. Das Studium der Photolumineszenz von kleinsten Clustern oder gar Molekülen bis hin zu plasmonischen Nanopartikeln in einer Glasmatrix, was dem Ziel dieser Promotion entspricht, käme demnach der Vision von Gustav Mie sehr nahe, „optisch den Vorgang zu verfolgen, wie sich die Goldteilchen aus den Atomen aufbauen“.^[1]

1.1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Übergang ausgehend von den Gold- und Silberkationen, über atomare bis hin zu nanometergroßen Partikeln in anorganischen Gläsern durch neu entwickelte Photoaktivierungsmethoden wie der Aktivierung mit ultrakurzen Synchrotron- oder Titan:Saphir-Femtosekundenlaserpulsen mit geeigneten spektroskopischen Methoden untersucht werden. Ziel war es, die Partikelgrößen im Verlauf des Nukleations- und Wachstumsprozesses zu identifizieren und hinsichtlich ihrer linearen und nichtlinearen Photolumineszenz zu charakterisieren.

Kapitel 2

Gold und Silber in anorganischen Gläsern

2.1 Der Glaszustand

Ein Glas (von germanisch *glasa*: das Glänzende, Schimmernde) wird von der American Society for Testing and Materials (ASTM) als „inorganic product of fusion which has cooled to a rigid condition without crystallising“ definiert.^[45] Ein glasartiger Zustand bildet sich dann aus, wenn die Geschwindigkeit des Kristallwachstums unterhalb des Schmelzpunktes verglichen mit der Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze klein ist. Demnach können Gläser auch als unterkühlte Schmelzen bezeichnet werden. Glasbildner mit geringen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten von weniger als $10\text{ }\mu\text{m}$ pro Minute stellen beispielsweise die sauren Oxide der Zusammensetzung A_2O_3 (z.B. B_2O_3), AO_2 (z.B. SiO_2) oder A_2O_5 (z.B. P_2O_5) dar.^[45] Die bis heute anerkannte Theorie zur Beschreibung der Glasstruktur ist die Netzwerkhypothese von Zachariasen.^[46] Diese besagt, dass sich die Art der Bindung zwischen den Atomen im Glas nicht vom entsprechenden Kristall unterscheidet. Im Falle eines Silicatglases bilden dementsprechend $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder das Grundgerüst, wobei diese wie im Kristall dreidimensionale Netzwerke formen. Der prinzipielle Unterschied zum Kristall besteht darin, dass die Tetraeder im Glas unregelmäßig miteinander verbunden sind, d.h. die Bindungswinkel und -abstände sind verschieden und die Tetraeder verzerrt („The principal difference between a crystal network and a glass network is the presence of symmetry and periodicity in the former and the absence of periodicity and symmetry in the latter.“^[46]). Die Atome besitzen zwar eine Nahordnung, eine gerichtete Fernordnung ist jedoch nicht vorhanden (Abbildung 2.1). Die von Zachariasen formulierten Kriterien zur Bildung von Gläsern besagen, dass die Oxi-

de der allgemeinen Zusammensetzung A_mO_n dann leicht glasartig erstarren, wenn deren Koordinationspolyeder $[AO_p]$ ($p < 6$) über (mindestens) 3 Ecken miteinander verknüpft sind, und der Sauerstoff an maximal zwei A-Atome gebunden ist.

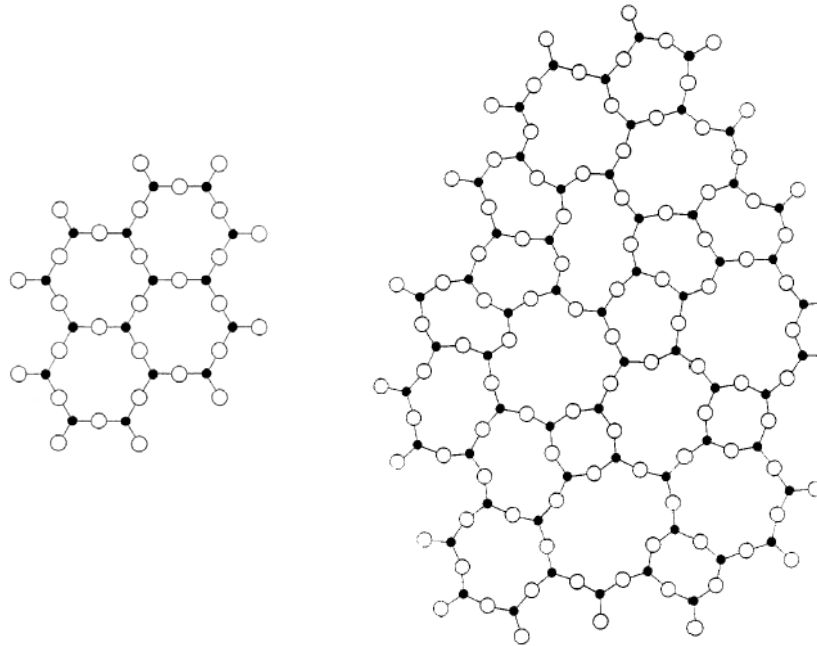


Abbildung 2.1: Diagramme aus Zachariasens Originalarbeit „The Atomic Arrangement in Glass“. ^[46] In der linken Abbildung ist die Kristallstruktur eines Oxids der Zusammensetzung A_2O_3 schematisch dargestellt, in der rechten Abbildung die entsprechende Glasstruktur.

Als Glas im engeren Sinne werden erstarrte Schmelzmischprodukte bezeichnet, die neben Netzwerkbildnern wie SiO_2 zusätzlich basische Oxide wie Na_2O oder CaO enthalten. Das ungeordnete dreidimensionale Netzwerk an $[SiO_4]$ -Tetraedern wird dabei teilweise durch Oxid-Ionen O^{2-} der basischen Oxide („Trennstellenbildner“) gespalten, wobei Silanolat-Gruppen entstehen. Mit der Zahl dieser Trennstellen sinken der Erweichungs- und Schmelzpunkt des Glases. ^[47]

2.1.1 Optische Eigenschaften

Aufgrund der vorliegenden Nahordnung können Silicatgläser eine elektronische Bandstruktur mit delokalisierten Zuständen ausbilden. Weil die Energiedifferenz zwischen dem resultierenden Valenz- und Leitungsband sehr groß

ist, sind Silicatgläser in der Regel transparent bis in den UV-Bereich hinein. Die Absorptionskante bei höheren Energien wird daher durch elektronische Übergänge zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband hervorgerufen. Diese intrinsische Absorption α kann durch die Urbach-Regel beschrieben werden:

$$\alpha(E) = I_0 \exp \left[AE + \frac{T}{T_1} \right], \quad (2.1)$$

wobei E die Energie, I_0 eine Proportionalitätskonstante, A der Anstiegsparameter, T die Temperatur und T_1 die sogenannte charakteristische Temperatur bezeichnet.^[45] In der graphischen Darstellung von $\ln \alpha$ gegen E verschiebt sich das Spektrum daher parallel mit der Änderung der Temperatur.

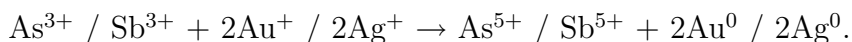
Weil jedoch Silicatgläser auch durch eine fehlende Fernordnung charakterisiert sind, können sich lokalisierte Zustände ausbilden. Diese Zustände zeichnen sich dadurch aus, dass bei einer elektronischen Anregung die Energie aufgrund der fehlenden Fernordnung sehr schlecht an das Glasnetzwerk abgegeben werden kann. Die Physik lokalisierter Zustände wurde als erstes durch ein Theorem von Anderson^[48] und später durch Mott^[49] beschrieben. Lokalisierte Zustände können die optischen Eigenschaften von Gläsern signifikant insbesondere im Energiebereich unterhalb der intrinsischen Interband-Absorptionskante beeinflussen. In Alkali-Silicatgläsern wurden von Trukhin die L-Zentren intensiv untersucht.^[45;50] Diese sind aus $[\equiv\text{Si-O-Na}]$ -Struktureinheiten¹ aufgebaut und absorbieren in einem Bereich um 5 eV. L-Zentren zeichnen sich durch eine polarisierte Photolumineszenz, ein sehr breites Photolumineszenzspektrum (ca. 2 eV) und eine große Stokesverschiebung von ca. 3 eV aus. Der Grundzustand kann durch eine ionische Bindung zwischen einem Trennstellensauerstoff-Zentrum (*non-bridging oxygen*, NBO) und einem Natriumion beschrieben werden. Die optische Anregung führt zu einer kovalent gebundenen Spezies, wobei ein Elektron vom NBO-Zentrum zum Natriumion transferiert wird. Die Analyse der zeitaufgelösten Lumineszenz ergab sehr schnelle (im Nanosekundenbereich) und langsame (im Mikrosekundenbereich) Anteile, weshalb die Beteiligung von Singulett-Singulett- und Triplett-Singulett-Übergängen diskutiert wird. Die intensive Lichtabsorption kann wahrscheinlich jedoch auch zur elektronischen Anregung antibindender (Triplett-)Zustände führen, die zu neutralen lokalisierten Exzitonen zerfallen können ($[\equiv\text{Si-O}\cdot] + \text{Na}^0$).

¹Das Symbol „ \equiv “ entspricht Bindungen zu drei Sauerstoffatomen im Glasnetzwerk, die wiederum an ein Siliciumatom gebunden sind (verbrückend) oder eine negative Ladung tragen (nichtverbrückend).

2.2 Erzeugung von Edelmetallnanopartikeln in Gläsern

Mit Edelmetallen dotierte Gläser sind seit über 50 Jahren ein beliebtes Forschungsobjekt, weil die sonst schwer zugänglichen Metallcluster in einer Glasmatrix relativ einfach synthetisiert werden können und über lange Zeit stabil bleiben. Zudem sind die meisten Silicatgläser transparent im sichtbaren Bereich des Spektrums und erlauben daher die Untersuchung der optischen Eigenschaften der eingebetteten Metallpartikel. Die Herstellung dotierter Gläser erfolgt durch das Vermischen eines Edelmetallsalzes (meist AgNO_3 bzw. AuCl_3) mit den Glasausgangsstoffen (z.B. Siliciumdioxid, Alkali- und Erdalkalicarbonate). Das Gemenge wird oberhalb der Glasschmelztemperatur für einige Stunden erhitzt, um gasförmige Bestandteile zu entfernen und eine homogene Verteilung der Edelmetallionen zu gewährleisten. Anschließend muss die Schmelze sehr schnell abgekühlt werden, damit ein transparentes Glas resultiert.

Ältere und aktuelle Studien haben gezeigt, dass sowohl Silber^[51–53] als auch Gold^[54] nach dem Schmelzprozess in der Oxidationsstufe +I vorliegen. Das Wachstum von Edelmetallpartikeln muss durch die Reduktion der Metallionen initiiert werden. Deshalb enthalten „klassische“ Goldrubingläser Reduktionsmittel wie As_2O_3 oder Sb_2O_3 .^[55;56] Ein Temperprozess führt zur Reduktion der Edelmetallionen nach folgender Redoxgleichung:



Alternativ kann die Reduktion auch durch Tempern des dotierten Glases in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt werden.^[57;58]

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Metallnanopartikeln besteht in der Herstellung photosensitiver Gläser, wobei als Sensibilisatoren meistens Cer(III)-Salze eingesetzt werden.^[51;55;59] Cer(III)-Ionen absorbieren in einem Wellenlängenbereich um 300 nm und die Bestrahlung mit UV-Licht führt zur Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} . Das bei dieser Oxidation frei gesetzte Elektron kann schließlich mit einem Edelmetallion zu einem neutralen Atom kombinieren. Dieser Reduktionsprozess führt wahrscheinlich zur Bildung von Nukleationskeimen, die aus einzelnen Edelmetallatomen oder sehr kleinen Clustern bestehen.^[51] Anschließendes Tempern führt zum Wachstum der Edelmetallpartikel.

Ungebundene Elektronen und folglich auch Nukleationszentren für das Wachstum von Metallpartikeln bilden sich aber auch ohne Photosensibilisator durch Aktivierung mit Röntgen-^[53] oder Gammastrahlung^[60] oder durch

Beschuss der Edelmetall-dotierten Gläser mit beschleunigten Elektronen^[61] oder Ionen.^[62] Den jüngsten Fortschritt hinsichtlich der Anwendung der Gläser als nanophotonische Bauelemente ermöglicht die Aktivierung der Gläser mit sehr intensiver Femtosekundenlaserstrahlung. Durch die Fokussierung der Fundamentalen eines Ti:Saphir-Laserstrahls können orts aufgelöst Gold-^[63] und Silbercluster^[64] in einer Glasmatrix erzeugt werden. Die Interferenz zweier Strahlen ermöglicht das Schreiben mehrdimensionaler Strukturen.^[65;66]

Allerdings hat die Herstellung Edelmetall-dotierter Gläser nach dem beschriebenen Schmelzverfahren den Nachteil, dass die höchstmögliche Dotierungskonzentration beim Silber ca. 0,1 mol% und beim Gold sogar nur ca. 0,01 mol% beträgt. Ursache hierfür ist die begrenzte Löslichkeit der Edelmetallionen im Glas. Höhere Konzentrationen führen beim Abkühlen der Schmelze zur Bildung von nano- oder sogar mikrometergroßen Metallpartikeln. Deshalb wurden in den vergangenen Jahren einige alternative Herstellungsmethoden entwickelt. Sehr hohe Metallkonzentrationen können beispielsweise durch das Ionenimplantations-Verfahren in ein Glas eingebracht werden.^[67;68] Dabei wird ein Molekularstrahl bestehend aus Au^+ - bzw. Ag^+ -Ionen in einer Vakuumkammer beschleunigt und mit einer hohen kinetischen Energie von bis zu 1,5 MeV auf das zu dotierende Glas geleitet. Mit dieser Methode können Gläser mit Konzentrationen von mehr als 5 mol% dotiert werden. Die Größe der Nanopartikel kann anschließend durch einen Temperprozess variiert werden. Allerdings bilden sich bereits während der Implantation aufgrund der hohen kinetischen Energie Metallpartikel, so dass diese Methode nicht für die Erzeugung sehr kleiner monodisperser Cluster geeignet ist. Beim Studium der nichtlinearen optischen Suszeptibilität dritter Ordnung werden jedoch sehr hohe Partikelkonzentrationen benötigt. Weil die Größenverteilung in diesem Fall keine übergeordnete Rolle spielt, findet die Ionenimplantation insbesondere hier ihren Anwendungsbereich.

Eine technologisch weniger aufwändige Methode zur Erzeugung hoher Metallkonzentrationen ist das Ionenaustauschverfahren.^[61;69] Dabei wird ein Na^+ -Ionen-haltiges Glas in eine Schmelze des Edelmetallsalzes (z.B. 2 gew% AgNO_3 in NaNO_3 bei 400°C) getaucht. Durch Diffusion gelangen die Edelmetallionen in die Glasmatrix und verdrängen die Na^+ -Ionen. Auf diesem Wege können Volumenkonzentrationen von mehr als 3 % erzielt werden. Ein Nachteil des Ionenaustauschverfahrens ist wiederum, dass nur der obere Bereich des Glases (wenige Mikrometer) nach einem anschließenden Temperprozess Edelmetallpartikel enthält und daraus ein Partikeldichte- und Größengradient resultiert.

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine hohe Edelmetallkonzentration offensichtlich immer zu einer breiten Partikelgrößenverteilung führt. Für das Stu-

dium der aller kleinsten atomaren Partikel sollten sich daher am besten die nach dem Schmelzverfahren hergestellten Präparate mit relativ niedrigen Konzentrationen eignen. Weiterhin führen ausschließlich thermische Behandlungen oder auch die Reduktion in einer Wasserstoffatmosphäre bei erhöhter Temperatur sehr schnell zu größeren Partikeln, wohingegen die kleineren nicht stabilisiert werden können. Dieser Effekt ist höchstwahrscheinlich auf gleichzeitig stattfindende Nukleations- und Wachstumsprozesse zurückzuführen. Durch die hohe Temperatur während der Bildung der Nukleationszentren können sich sofort die stabileren Edelmetallnanopartikel formen, während die frühen Wachstumsstadien nicht beobachtet werden. Um die atomaren Partikel zu untersuchen, ist die Trennung des Nukleations- und Wachstumsprozesses erforderlich. Dies ist durch die Photoaktivierung der Gläser möglich, die zur Bildung der Nukleationszentren führt. Das kontrollierte Wachstum größerer Partikel kann schließlich durch einen anschließenden Temperprozess induziert werden.

2.3 Nukleation und Wachstum von Edelmetallpartikeln in Gläsern

Die homogene Nukleation (Keimbildung) kann durch die klassische Nukleationstheorie nach Gibbs beschrieben werden.^[70] Hierbei geht man davon aus, dass eine Oberflächenspannungsenergie $\sigma = 4\pi R^2\gamma$ zur Bildung der Keime mit einem Radius R aufgewendet werden muss, wobei γ die Oberflächenspannung bezeichnet. Die freie Enthalpie ΔG ergibt sich dann nach folgender Formel:

$$\Delta G = -nR_{Gas}T \ln S + 4\pi R^2\gamma, \quad (2.2)$$

wobei n die Stoffmenge, R_{Gas} die ideale Gaskonstante, T die Temperatur und S die Übersättigung darstellt. Mit dem Volumen des Partikels $V_0 = 4/3\pi R^3$, der Molmasse M und der Dichte ρ kann die Gleichung 2.2 auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\rho}{M} R_{Gas}T \ln S + 4\pi R^2\gamma. \quad (2.3)$$

Die freie Enthalpie durchläuft somit ein Maximum ΔG_{max} an der Stelle $R = R_{krit}$:

$$\Delta G_{max} = \frac{4\pi R_{krit}^2\gamma}{3}; R_{krit} = \frac{2\gamma M}{\rho R_{Gas}T \ln S}. \quad (2.4)$$

R_{krit} wird als kritischer Radius bezeichnet, d.h. aus einem Keim bildet sich nur ein größerer Cluster, wenn dieser den Radius R_{krit} überschreitet. ΔG_{max}

kann als Aktivierungsbarriere verstanden werden, die beim Partikelwachstum überwunden werden muss. Wird die Übersättigung S sehr groß, so wird der kritische Radius sehr klein und es können sich auch aus weniger großen Keimen Nanopartikel bilden. Nach einem Arrhenius-Ansatz ergibt sich die Nukleationsrate N_{nukl} mit dem Stoßfaktor Z zu:

$$\begin{aligned} N_{nukl} &= Z \exp \left(-\frac{\Delta G_a + \Delta G_{max}}{k_B T} \right) \\ &= Z \exp \left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{4\pi R_{krit}^2 \gamma}{3k_B T} \right). \end{aligned} \quad (2.5)$$

G_a ist die Aktivierungsenergie, die ein Atom für den „Sprung“ über die Matrix-Nukleationskeim-Grenzfläche aufwenden muss. Die homogene Keimbildung und das Keimbildungswachstum sind in unterschiedlicher Weise von der Temperatur abhängig: Aufgrund der Zunahme der Übersättigung bei niedrigen Temperaturen, steigt die Keimbildungsrate bei sinkenden Temperaturen ebenfalls. Das Keimwachstum hängt dagegen von der Diffusion der Atome ab, welche durch hohe Temperaturen begünstigt ist. Daher läuft das Wachstum der Keime bei höheren Temperaturen bevorzugt ab. Im Gegensatz dazu zeigt die heterogene Keimbildung keine Temperaturabhängigkeit, weil in diesem Fall die Keime bzw. Nukleationszentren bereits in der Matrix vorliegen, so dass die Zahl der Keime und demzufolge auch die Zahl der resultierenden Metallpartikel temperaturunabhängig sind.

Oberhalb der sogenannten Transformationstemperatur T_g des Glases², aber noch deutlich unterhalb der Schmelztemperatur ist die Diffusion der Ionen oder Atome hinreichend groß, so dass sich größere Metallpartikel bilden können. Diese erste Wachstumsphase wird auch als *diffusionskontrolliertes* Wachstum bezeichnet.^[71] Dem Konzentrationsgradienten entsprechend diffundieren einzelne Atome zu den Keimen, die einen Radius $R \geq R_{krit}$ besitzen und lagern sich an. In diesem Stadium kann die Zahl der Keime als konstant betrachtet werden. Die Radienverteilung $P(R)$ entspricht einer Gaußfunktion:

$$P(R) = P_0 \exp \left[-\frac{4\pi\gamma(R - R_{krit})^2}{3k_B T} \right]. \quad (2.6)$$

Bei fortgeschrittenem Wachstum findet eine Verarmung der Zonen an Atomen im Umkreis der Kristallite statt und das normale oder diffusionskontrollierte Wachstum bricht ab. Um die Summe der Oberflächenspannung zu minimieren, setzt ein konkurrierendes Wachstum ein, d.h. kleinere Cluster lösen sich auf und deren Bestandteile lagern sich an die größeren Partikel an.

²Für Natron-Kalk-Silicatgläser beträgt $T_g \approx 530^\circ\text{C}$.

Diese Wachstumsphase bezeichnet man auch als *Ostwald-Reifung*. Nach dem Modell von Lifschitz, Slyozov und Wagner kann die asymmetrische Radienverteilung durch folgende Formel beschrieben werden, wobei gilt $u = R/R_{krit}$:

$$\begin{aligned}
 P(u) &= 3^4 2^{\frac{5}{3}} e \cdot u^2 \exp \left[\left(\frac{2u}{3} - 1 \right)^{-1} \right] (u+3)^{-\frac{7}{3}} \\
 &\quad \cdot \left(\frac{3}{2} - u \right)^{-\frac{13}{3}} \quad \text{wenn } u < \frac{3}{2}; \\
 P(u) &= 0 \quad \text{wenn } u > \frac{3}{2}.
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

2.4 Der Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist eine sehr leistungsfähige Methode, um eine Vielzahl funktionaler Verbindungen in ein Glas einzubetten.^[72;73] Werden bei der herkömmlichen Glasproduktion durch Schmelzen Temperaturen von über 1000°C benötigt, so können mit dem Sol-Gel-Prozess glasartige Schichten bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (z.T. Raumtemperatur bis wenige 100°C) hergestellt und somit auch organische Verbindungen eingebettet werden.

Als Sole werden kolloidale Lösungen bezeichnet, in denen Partikel oder Makromoleküle („Kolloide“) dispergiert sind.^[72] Die Dispersion wird durch das sogenannte Stern-Potential stabilisiert (Abbildung 2.2a). Dieses beruht auf der Ausbildung einer Doppelladungswolke an den Kolloiden, die durch die Adsorption geladener Atome oder Moleküle an der Oberfläche entsteht. Die Variation des pH-Wertes der Lösung bewirkt, dass ausschließlich Protonen bzw. Hydroxylgruppen an den Partikeln gebunden sind. Weil sich die gleichnamigen Ladungswolken der Kolloide untereinander abstoßen, wird eine Aggregation verhindert und somit das Sol stabilisiert.

Zur Erzeugung dünner Glasschichten aus dem Sol finden prinzipiell zwei verschiedene Methoden Anwendung. Beim Dip-Coating-Prozess wird das zu beschichtende Substrat in das Sol getaucht (Abbildung 2.2b). Beim Herausziehen der Probe verdampft das Lösungsmittel, die Kolloidpartikel nähern sich an und die Abstoßung wandelt sich in eine Anziehung um. Dies führt zu einer spontanen Agglomeration der Teilchen und damit zur Gelbildung. Auf diese Art lassen sich sehr homogene und transparente Schichten mit einer Dicke bis zu einem Mikrometer herstellen. Alternativ wird auch der Spin-Coating-Prozess zur Beschichtung eingesetzt. Dabei wird das Substrat auf einem Teller mit hohen Geschwindigkeiten gedreht (1000-8000 Umdrehungen/min). Beim Aufbringen eines Sol-Tropfens verteilt sich die Lösung

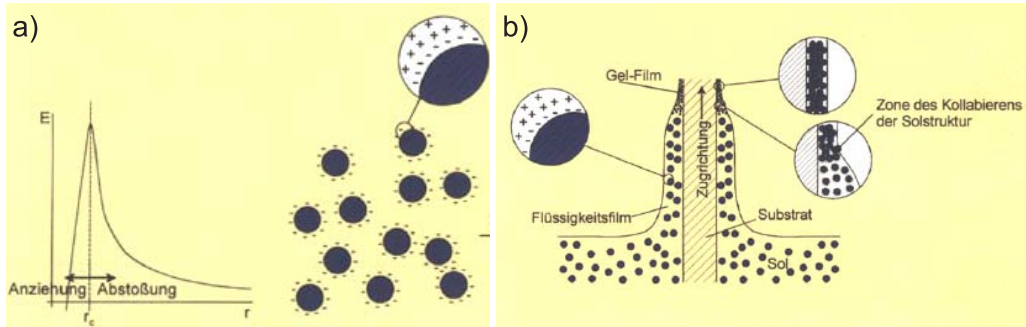


Abbildung 2.2: a) Stern-Potential als Funktion des Abstandes zwischen den Sol-Teilchen und die schematische Darstellung der Stabilisierung von Sol-Teilchen durch die Ausbildung einer Doppelladungswolke aufgrund der Adsorption von Protonen.^[72] b) Schematische Darstellung der Gelbildung beim Dip-Coating-Prozess, verursacht durch das Verdampfen des Lösungsmittels.^[72]

durch die Zentrifugalkraft gleichmäßig auf der Scheibe. Durch das gleichzeitige Verdampfen des Lösungsmittels kommt es innerhalb weniger Sekunden zur Gelbildung. Mit einem anschließenden Temperprozess lassen sich die Kolloidpartikel zu sehr kompakten Schichten verdichten. Die Schichtdicke kann durch Mehrfachbeschichtungen eingestellt werden.

Sehr häufig werden verschiedene glasbildende Alkoxide wie beispielsweise Tetraethylorthosilicat (TEOS) oder Titan-tetraethoxid (TTE) als Ausgangschemikalien eingesetzt. Durch saure oder basische Hydrolyse lassen sich diese im korrespondierenden Alkohol lösen. Ein Kondensationsprozess führt dann zunächst zu den beschriebenen Kolloiden (Sol) und in Folge der Gelbildung durch die Verdampfung des Lösungsmittels zu einem glasartigen SiO_2 - bzw. TiO_2 -Netzwerk.^[72;73]

Die Art und die Menge der einzubettenden Materialien ist lediglich von der Löslichkeit und Stabilität im verwendeten Lösungsmittel abhängig. Insbesondere bei der Synthese von Edelmetallnanopartikeln ist dieser Prozess gegenüber den bisher beschriebenen Methoden überlegen, weil Metallkonzentrationen von mehr als 10 mol% erreicht werden können. Die Edelmetallionen behalten während des Sol-Gel-Prozesses ihre Oxidationsstufe. Nanopartikel können durch Tempern^[74] oder Bestrahlung der dotierten Glasschicht mit UV-Licht^[75] generiert werden, wobei in letzterem Fall auch die Strukturierung der Oberflächen möglich wird.

Durch Kombination verschiedener Alkoxide kann der Brechungsindex der Matrix und somit die optischen Eigenschaften der enthaltenen Materialien variiert werden. So wurde gezeigt, dass durch Mischung von TEOS und TTE

das Maximum der Oberflächenplasmonenabsorption eingebetteter Goldnanopartikel systematisch verändert werden kann, d.h. mit steigendem Titan-gehalt und somit steigendem Brechungsindex wird, wie nach der Mie-Theorie erwartet, eine Rotverschiebung beobachtet.^[75]

Brinker et al. konnten kürzlich zeigen, dass sich durch eine geschickte Wahl oberflächenaktiver Substanzen hochgeordnete Strukturen aus Goldnanopartikeln mit dem Sol-Gel-Prozess erzeugen lassen.^[76] Dazu wurden zunächst Dodecanthiol-stabilisierte Goldnanopartikel nach der Methode von Brust et al.^[77] in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Chloroform, Hexan) hergestellt und in eine wässrige Lösung mit einer oberflächenaktiven Substanz (z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid, C_{16} TAB) überführt. Durch diese Mikroemulsionstechnik werden die Nanopartikel in eine Micelle eingelagert. Die aliphatische C_{12} -Kette des Dodecanthiols wechselwirkt dabei mit dem unpolaren Teil des C_{16} TAB. Die Ammoniumbromidgruppe sorgt schließlich für die Löslichkeit im wässrigen Medium unter Ausbildung einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bilden die Micellen mit den eingebetteten Goldnanopartikeln durch Selbstaggregation hexagonal geordnete Strukturen. Zur Erhöhung der chemischen, thermischen und mechanischen Stabilität können der wässrigen Lösung aber auch TEOS und ein basischer Katalysator hinzugegeben werden, wobei sich das Alkoxid an die Micellenoberfläche anlagert. Durch Spin-Coating lassen sich so Filme mit geordneten Goldnanopartikel/Silicat-Mesophasen mit kubisch-flächenzentrierter (fcc) Symmetrie herstellen.

Kapitel 3

Optische Eigenschaften von Edelmetallclustern

3.1 Lichtabsorption und -streuung von Edelmetallpartikeln

3.1.1 Das Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell

Das Drude-Modell des freien Elektronengases ist 1900 von Paul Drude entwickelt,^[78;79] 1905 von Hendrik Antoon Lorentz erweitert und 1933 von Arnold Sommerfeld und Hans Bethe um die Ergebnisse der Quantenmechanik ergänzt worden.^[80] In diesem Ansatz werden die Leitungselektronen als vom Metallrumpf abgelöst betrachtet, so dass sie sich in Analogie zur kinetischen Gastheorie wie ein ideales Elektronengas verhalten. Befinden sich die Elektronen mit der Ladung e in einem äußeren elektrischen Feld E , so wirkt auf diese eine Kraft $F_{el} = eE$ und die Elektronen werden beschleunigt. Durch Stöße an Fehlern des Ionengitters und an Phononen werden diese jedoch wieder abgebremst, so dass sie sich nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit einer mittleren thermischen Geschwindigkeit v bewegen bis sie nach der mittleren freien Weglänge ℓ bzw. mittleren freien Flugdauer τ durch einen Stoß abgelenkt werden. Die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes Γ beträgt $1/\tau$ (Streurate oder Relaxationskonstante). Das Verhalten eines freien Elektrons mit der Masse m_e in einem elektrischen Feld $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ wird durch die Bewegungsgleichung einer gedämpften Schwingung im feldfreien Fall be-

schrieben¹:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t). \quad (3.1)$$

Das Drude-Modell geht davon aus, dass die Elektronen phasengleich und somit kohärent auf eine äußere Störung reagieren. Die Multiplikation der Antwort eines Elektrons auf eine externe Kraft mit der Gesamtzahl der Elektronen n ergibt daher die makroskopische Antwort des Systems. Die Beweglichkeit von n Elektronen entspricht demnach der phänomenologischen Leitfähigkeit σ mit

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{2m_e}. \quad (3.2)$$

Mit dem Drude-Modell konnte somit erstmalig das Ohm'sche Gesetz gedeutet werden, dass nämlich die Leitfähigkeit unabhängig vom elektrischen Feld ist.

Mit der Entwicklung der Quantenmechanik musste das Drude-Modell grundlegend überarbeitet werden. Aufgrund des halbzahligen Spins der Elektronen gilt die Fermi-Dirac-Energieverteilung. Demnach bewegen sich die Elektronen nicht mit der thermischen Geschwindigkeit v , sondern mit der Fermi-Geschwindigkeit v_{Fermi} . Bedeutend ist weiterhin, dass nur Elektronen im Bereich der Fermi-Energie E_{Fermi} angeregt werden können.² Im Fall der monovalenten Alkali- und Edelmetalle wären dies die Leitungselektronen im halbbesetzten ns -Valenzband. Bei den Edelmetallen und insbesondere beim Gold müssen zusätzlich Interband-Übergänge aus niedriger liegenden Bändern in das Valenzband oder von diesem in höher liegende Bänder berücksichtigt werden.

Die optischen Eigenschaften wie das Absorptions- und Reflexionsverhalten werden durch die komplexe Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ des Metalles beschrieben. Für ein System mit n freien Elektronen pro Einheitsvolumen kann nach dem Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell die Dielektrizitätsfunktion wie folgt ausgedrückt werden:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}, \quad (3.3)$$

mit der Drude-Plasmafrequenz

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.4)$$

¹Hier und im Folgenden werden Vektoren und Tensoren bzw. Wechselwirkungsmatrizen durch fett gedruckte Formelzeichen bezeichnet.

²Für Gold und Silber beträgt die Fermi-Energie ca. 5,5 eV.

Gilt $\omega \gg \Gamma$, kann der Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätsfunktion 3.3 getrennt geschrieben werden als

$$\epsilon_1(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \epsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma. \quad (3.5)$$

Die Gleichung 3.5 zeigt, dass ω im Resonanzfall $\epsilon_1(\omega) = 0$ der Plasmafrequenz ω_p gleicht. Diese Frequenz wird auch als Volumenplasmonenfrequenz bezeichnet.

Der Absorptionskoeffizient k und der Brechungsindex n_r sind mit der Dielektrizitätsfunktion über die Gleichung $n_r + ik = \sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2}$ verknüpft, und somit gilt:

$$k = \sqrt{-\frac{\epsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}. \quad (3.6)$$

3.1.2 Quasi-statische Näherung für kugelsymmetrische Metallcluster in einem elektrischen Feld

Die Einführung der sogenannten quasi-statischen Näherung für Cluster mit einem Radius $R \ll \lambda$ führt zu einer deutlichen Vereinfachung der theoretischen Beschreibung der optischen Eigenschaften. Im quasi-statischen Regime erfahren die Partikel ein zeitabhängiges, aber räumlich konstantes elektromagnetisches Feld. Dadurch müssen nur dipolare Anregungen berücksichtigt werden. Wenn der Radius dagegen mindestens in der Größenordnung der Wellenlänge liegt, führt dies zu Phasenverschiebungen des elektromagnetischen Feldes innerhalb des Metallclusters und Multipolschwingungen werden angeregt (Abbildung 3.1). Im Bereich des sichtbaren Lichts können Teilchen mit einem Radius $R \leq 5$ nm durch die quasi-statische Näherung beschrieben werden.

Wirkt auf einen Metallcluster ein externes elektrisches Feld, so werden die negativen Ladungen, d.h. die Leitungselektronen, gegen die als immobil angenommenen positiven Atomrümpfe verschoben. Das interne Feld E_{in} eines Clusters in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_m beträgt dann:

$$E_{in} = E_0 \frac{3\epsilon}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (3.7)$$

Im quasi-statischen Regime können Anregungen durch das Magnetfeld ausgeschlossen werden, so dass ϵ und ϵ_m durch die frequenzabhängigen Variablen $\epsilon(\omega)$ bzw. $\epsilon_m(\omega)$ substituiert werden können, wobei ϵ_m im Falle eines im sichtbaren Spektrum nicht absorbierenden Mediums als reell und konstant angesehen werden kann. Resonanz tritt ein, wenn die Bedingung

$$|\epsilon + 2\epsilon_m| = \text{Minimum}, \quad \text{bzw.} \quad [\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2 = \text{Minimum} \quad (3.8)$$

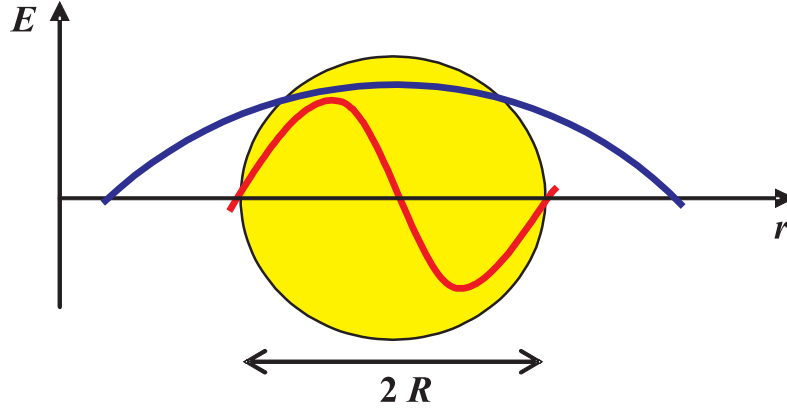


Abbildung 3.1: Im quasi-statischen Regime ist der Teilchenradius R klein im Verhältnis zur Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, so dass auf den Metallcluster ein räumlich konstantes elektrisches Feld E wirkt (blaue Linie). Ist der Radius dagegen im Bereich der Wellenlänge (rote Linie) oder größer, so ist das Feld nicht mehr räumlich konstant, es kommt zu Phasenverschiebungen und Multipolschwingungen werden angeregt.

erfüllt ist. Ist $\epsilon_2 \ll 1$ (wie bei den Alkalimetallen) oder die Frequenzabhängigkeit $\partial\epsilon_2/\partial\omega$ sehr klein, so tritt bei Resonanz der Spezialfall

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_m \quad (3.9)$$

auf. Für Freie-Elektronen-Metalle ergibt sich mit der Gleichung 3.5 die folgende Resonanzfrequenz ω_1 :

$$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\epsilon_m + 1}}. \quad (3.10)$$

Physikalisch kann man diese Resonanz wie folgt verstehen: Die Verschiebung der freien Elektronen in einer Metallkugel gegen die positiven Atomrümpfe durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld führt zu Polarisationsladungen an der Kugeloberfläche. Diese Oberflächenladungen erzeugen ein Dipolmoment, dem eine Rückstellkraft entgegenwirkt. Da sich das externe elektrische Feld zeitlich periodisch ändert, resultiert daraus die Eigenfrequenz ω_1 . Die Leitungselektronen in einem Metallcluster verhalten sich demnach wie ein Oszillatorsystem, in dem die Elektronen gegen die positiv geladenen Ionenrümpfe schwingen (Abbildung 3.2).

ω_1 wird auch als klassische Oberflächenplasmonenfrequenz bezeichnet. Der Begriff „Oberfläche“ rührt daher, dass die Rückstellkraft primär durch die Oberflächenpolarisation verursacht wird, obwohl alle Leitungselektronen des Clusters angeregt werden. Weil freie Plasmonen genau genommen nur

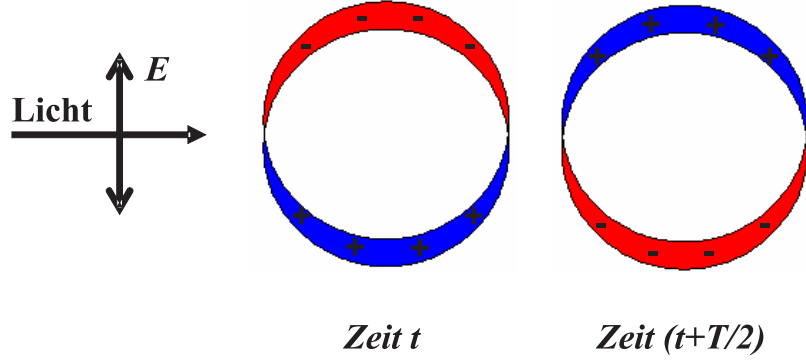


Abbildung 3.2: Anregung eines dipolaren Oberflächenplasmon-Polaritons in einem Metallcluster durch das elektrische Feld einer Lichtwelle mit der Frequenz $\nu = 1/T$.

durch inelastische Streuung von beschleunigten Elektronen an Metalloberflächen angeregt werden, sollte man bei Anregung durch Licht exakterweise von Plasmon-Polaritonen sprechen. Die Resonanzfrequenzen können im ersten genannten Fall mit Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (*electron energy loss spectroscopy*, EELS) und im letztgenannten Fall durch optische Absorptionsspektroskopie bestimmt werden. Im quasi-statischen Regime stimmen die entsprechenden Frequenzen überein, unterscheiden sich aber bei größeren Partikeln.^[14]

3.1.3 Mie-Theorie

Das bisher diskutierte quasi-statische Regime kann als erste grobe Näherung zur Beschreibung der optischen Eigenschaften kleiner Metallpartikel betrachtet werden. Eine allgemeine elektrodynamische Lösung der Wechselwirkung einer Kugel aus einem beliebigen Material mit elektromagnetischer Strahlung wurde zum erstenmal von Gustav Mie 1908 präsentiert.^[1] Durch die Lösung der Maxwell-Gleichungen mit den Randbedingungen in Kugelkoordinaten entwickelte er eine noch heute gültige Theorie, die universell auf beliebige Kugelgrößen anwendbar ist. Eingabeparameter sind die Partikelgröße, sowie die Dielektrizitätsfunktionen des Partikelmaterials und des die Kugel umgebenden Mediums. Dazu muss die Wellengleichung

$$\Delta \Pi + |\mathbf{k}|^2 \Pi = 0 \quad (3.11)$$

mit dem Wellenvektor \mathbf{k} für die Sätze an elektrischen (e) und magnetischen (m) Partialwellen Π der einfallenden ebenen Welle $\Pi_{e,m}^{inc}$, der Welle innerhalb der Kugel $\Pi_{e,m}^{in}$ und der gestreuten Welle $\Pi_{e,m}^{sca}$ gelöst werden.

Die Stärke der Mie-Theorie liegt in der Aufspaltung des Problems in zwei Teile: Während die Wechselwirkung einer Kugel mit einer elektromagnetischen Welle exakt mit Hilfe der Elektrodynamik gelöst wird, muss den Materialeigenschaften durch die Einführung einer phänomenologischen Dielektrizitätsfunktion, die Experimenten oder Modellrechnungen entnommen werden kann, Rechnung getragen werden. Dieser geschickte Ansatz ermöglicht die nahezu vollständige Beschreibung aller Clustergrößen und -materialien, wenn die „passende“ Dielektrizitätsfunktion bekannt ist. Aufgrund dieses phänomenologischen Charakters liefert Mie zwar eine sehr gute Vorhersage, aber keine physikalische Deutung der beobachteten optischen Eigenschaften. Erst 60 Jahre später ist die Mie-Absorption von Kreibig et al. mit den kollektiven Plasmonenschwingungen von Elektronen in Analogie zu den Plasma-Elektronen-Resonanzen in einem Gasplasma^[81] in Verbindung gebracht worden.^[14]

Monodisperse kugelförmige Metallcluster, die sich weit voneinander entfernt befinden, definieren das einfachste Modellsystem, welches durch die Mie-Theorie gelöst werden kann. Die resultierenden optischen Eigenschaften werden in Form des Absorptions- und Streuquerschnitts σ_{abs} und σ_{sca} ausgedrückt. Diese sind durch das Lambert-Beer-Gesetz mit dem Intensitätsverlust $\Delta I(z)$ eines parallelen Strahls einfallenden Lichts durch Absorption (Dissipation) oder elastische Streuung (Änderung der Propagationsrichtung) beim Durchqueren von $\#$ Clustern pro Volumeneinheit (Teilchenzahldichte) in einer Probe der Schichtdicke z wie folgt verknüpft:

$$\Delta I_{abs}(z) = I_0 \{1 - \exp(-\# \sigma_{abs} z)\}, \quad (3.12)$$

$$\Delta I_{sca}(z) = I_0 \{1 - \exp(-\# \sigma_{sca} z)\}. \quad (3.13)$$

Weil in der Praxis Absorption und Streuung immer gleichzeitig stattfinden, wird der sogenannte Extinktionsquerschnitt

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (3.14)$$

eingeführt. Dieser ist mit der Extinktionskonstanten γ_e über die Relation

$$\# \sigma_{ext} = \gamma_e \quad (3.15)$$

verbunden. Entwickelt man die involvierten Felder nach den Partialwellen der verschiedenen Kugelsymmetrien, so erhält man die folgenden Ausdrücke für den Extinktions-, Absorptions- und Streuquerschnitt (nach der Notation von Bohren und Huffman^[82]):

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \Re \{a_L + b_L\} \quad (3.16)$$

KAPITEL 3. OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON EDELMETALLCLUSTERN

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1)(|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (3.17)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}. \quad (3.18)$$

a_L und b_L sind Funktionen, die u.a. vom komplexen Brechungsindex des Partikels, vom reellen Brechungsindex des umgebenden Mediums und von der Partikelgröße abhängen. L gibt die Ordnung der Partialwelle und somit auch die Ordnung der Multipolanregung eines kugelförmigen Clusters an, d.h. $L = 1$ entspricht einem Dipolfeld, $L = 2$ einem Quadrupolfeld, $L = 3$ einem Oktupolfeld, etc.

Ein Zusammenhang zwischen der Drude-Plasmaresonanz ω_p und der Mie-Extinktionskonstanten γ_e lässt sich mit Hilfe der relativen Oszillatorenstärke Q_{eff} herstellen:

$$Q_{eff} = 2c \frac{(1 + 2\epsilon_m)^2}{9\pi^2 \epsilon_m^{1,5} \omega_p^2} \int_0^{\infty} \gamma_e(\omega) d\omega. \quad (3.19)$$

Q_{eff} beschreibt den Anteil der Leitungselektronen, welcher an den kollektiven Plasmaschwingungen beteiligt ist. Für Drude-Elektronen beträgt Q_{eff} im Bereich der Plasmaresonanzen ungefähr 1. Dies ist ein signifikanter Unterschied zum Verhalten metallischer Festkörper, welche dadurch charakterisiert sind, dass die Oszillatorenstärke der Leitungselektronen nahezu gleichmäßig über den gesamten optischen Spektralbereich verteilt vorliegt. Beim Übergang zum Cluster wird diese Oszillatorenstärke jedoch auf das schmale Absorptionsband der Oberflächenplasmonen konzentriert.

In Metallen mit gebundenen („nicht-freien“) Valenzelektronen ist dagegen $Q_{eff} < 1$. Bei kleinen Silberpartikeln beträgt dieser Wert beispielsweise 0,31. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Hybridisierung des 5s- und 4p-Bandes sowie die Überlagerung mit Interband-Übergängen aus dem 4d- in das Leitungsband.

Im quasi-statischen Regime können Retardierungseffekte und höhere Multipole vernachlässigt werden, so dass sich die Mie-Theorie deutlich vereinfacht. Als Extinktionsquerschnitt wird somit folgender Ausdruck erhalten:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2}. \quad (3.20)$$

$V_0 = (4/3)\pi R^3$ ist hierbei das Partikelvolumen. Die Extinktion ergibt sich ausschließlich aus der dipolaren Absorption, weil der Streuquerschnitt ($\propto R^6$) und höhere Multipolanregungen (z.B. Quadrupolextinktion $\propto R^5$; Quadrupolstreuung $\propto R^{10}$) in diesem Clustergrößenbereich keine Rolle spielen. Resonanz tritt wiederum auf, wenn der Nenner $[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2$ minimal wird. Für Alkalimetalle kann wieder die Näherung $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$ eingesetzt werden, nicht aber für Gold. In der quasi-statischen Näherung der

Mie-Theorie erhält man für Freie-Elektronen-Metalle für die verschiedenen Multipolordnungen L folgende Resonanzfrequenzen ω_L :

$$\omega_L = \omega_p \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{L+1}{L} \epsilon_m}}. \quad (3.21)$$

Die experimentell meist leicht zugängliche Extinktion E kann direkt aus dem Extinktionsquerschnitt ermittelt werden:

$$E(\lambda) = \lg \frac{I_0}{I} = (\lg e) C \frac{\sigma_{ext}(\lambda)}{V_0} z. \quad (3.22)$$

Die dimensionslose Volumenkonzentration C (Volumen aller Partikel / Probenvolumen), die auch als Füllfaktor bezeichnet wird, hängt mit der Teilchenzahldichte $\#$ über die Gleichung

$$C = \# V_0 \quad (3.23)$$

zusammen. Aus den Gleichungen 3.20 und 3.22 wird ersichtlich, dass das Extinktionsspektrum nicht direkt vom Partikelradius R abhängt (das Volumen und somit der Radius kürzen sich heraus), sondern nur indirekt über die Größenabhängigkeit der Dielektrizitätsfunktion.

In einer realen Probe befinden sich im seltensten Fall ausschließlich Cluster einer bestimmten Größe. Insbesondere die Isolierung von Teilchen in Matrices oder auf Oberflächen führt zu Clustergrößenverteilungen. Realistische Halbwertsbreiten (*full width at half maximum*, FWHM) der Größenverteilung betragen 20 bis 100 %. Symmetrische Verteilungen, die auch als Normal-Verteilungen bezeichnet werden, können meist durch Gauß-Funktionen beschrieben werden:

$$f_{Normal}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(R - R_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.24)$$

wobei σ die Standardabweichung darstellt. Durch Nukleations- und Aggregationsprozesse weisen die Größenverteilungen zum Teil Asymmetrien auf. Diese Effekte können durch die Kombination zweier Gauß-Funktionen berücksichtigt werden. Alternativ können asymmetrische Verteilungen auch durch sogenannte Log-Normal-Funktionen beschrieben werden:

$$f_{log}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln(\beta)} \exp\left(-\frac{[\ln(R) - \ln(R_0)]^2}{2[\ln(\beta)]^2}\right). \quad (3.25)$$

In diesem Fall ist β ein Maß für die Breite der Größenverteilung. Bei sehr engen Clustergrößenverteilungen ist eine Unterscheidung zwischen Normal- und Log-Normal-Verteilungen jedoch nur sehr schwer möglich.

3.1.4 Intrinsische Clustergrößeneffekte

Wie zuvor bereits diskutiert, werden die optischen Eigenschaften von Metallclustern sehr stark durch die Größe der Partikel beeinflusst. Im Bereich $2R > 10$ nm ist diese Clusterradiusabhängigkeit hauptsächlich durch elektrodynamische Phänomene wie Retardierungseffekte verursacht. Dieser Einfluss wird als *extrinsischer* Größeneffekt bezeichnet. Im quasi-statischen Regime dagegen ($R \ll \lambda$) spielen diese elektrodynamischen Effekte eine untergeordnete Rolle. Deshalb ist auch die Gleichung 3.22 unabhängig von R . Können bei größeren Clustern die optischen Eigenschaften durch die Dielektrizitätsfunktion des Festkörpers, welche definiert ist als Mittel über alle mikroskopischen Polarisierbarkeiten, noch sehr gut beschrieben werden, so ist die Anwendung auf sehr kleine Cluster nicht mehr exakt. Die *intrinsische* Größenabhängigkeit von ϵ muss im quasi-statischen Regime berücksichtigt werden, um die vom Festkörper abweichenden Eigenschaften kleiner Cluster wie beispielsweise die Koordinationszahl, den dominanten Einfluss der Oberfläche oder unterschiedliche atomare Bindungsabstände beschreiben zu können.

Im Drude-Modell ist die Relaxationsrate Γ aus Gleichung 3.3 in einem Festkörper als die Wahrscheinlichkeit definiert worden, dass ein freies Elektron durch einen Stoß mit Gitterfehlstellen, Elektronen, Phononen oder Verunreinigungen abgebremst wird. Die Gesamtrelaxationsrate in einem Festkörper, Γ_∞ , lässt sich daher aus diesen einzelnen Wahrscheinlichkeiten zusammensetzen: $\Gamma_\infty = \sum \Gamma_i$. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper, ℓ_∞ , steht mit dieser in folgendem Zusammenhang:

$$\Gamma_\infty = \frac{v_{Fermi}}{\ell_\infty}. \quad (3.26)$$

Mit der Kenntnis der Fermi-Geschwindigkeiten und der Relaxationsraten von Gold und Silber können demnach die mittleren freien Weglängen mit $\ell_\infty(\text{Au}) = 42$ nm und $\ell_\infty(\text{Ag}) = 52$ nm bestimmt werden. Ist die Größe der Metallpartikel vergleichbar mit oder kleiner als ℓ_∞ , so wird die Streuung von Elektronen an der Kugeloberfläche signifikant. Diese zusätzlichen Streuprozesse führen jedoch zu einer Störung der kollektiven Oszillation durch den Verlust der Phasen- und Impulskoheränz. Daher wird für alle Cluster mit $2R \leq \ell_\infty$ die mittlere freie Weglänge kleiner als ℓ_∞ . Der „free path effect“ wurde bereits 1939^[83] und 1954 diskutiert^[84], ist aber erst 1969 von Kreibig und von Fragstein quantitativ an Silberpartikeln unterschiedlicher Größe in photosensitiven Gläsern bestätigt worden.^[85] Demnach ist der zusätzliche Anteil zur Relaxationsrate, $\Delta\Gamma(R)$, proportional zu $(1/R)$. Γ aus der Drude-Dielektrizitätsfunktion (Gleichung 3.3) kann daher durch den Ausdruck

$$\Gamma(R) = \Gamma_\infty + \Delta\Gamma(R) \quad \text{mit} \quad \Delta\Gamma(R) = A \frac{v_{Fermi}}{R} \quad (3.27)$$

ersetzt werden. A ist ein Parameter, der je nach Theorie in der Größenordnung von 1 liegt.^[17] Die $(1/R)$ -Abhängigkeit spiegelt das Verhältnis zwischen der Wahrscheinlichkeit einer Streuung an der Kugeloberfläche (\propto Oberfläche $4\pi R^2$) und der Elektronenzahl (\propto Volumen $(4/3)\pi R^3$) wider. Die Dielektrizitätsfunktion $\epsilon_{bulk}(\omega)$ eines Festkörpers (Gleichung 3.3) muss daher um einen radiusabhängigen Term erweitert werden:

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega, R) = \epsilon_{bulk}(\omega) + \omega_p^2 \left(\frac{1}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} - \frac{1}{\omega^2 + \Gamma(R)^2} \right) \\ + i \frac{\omega_p^2}{\omega} \left(\frac{\Gamma(R)}{\omega^2 + \Gamma(R)^2} - \frac{\Gamma_\infty}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} \right). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Der Einfluss des Clusterradius macht sich vor allem in einer Verbreiterung der Oberflächenplasmonenabsorption bemerkbar, was aufgrund der zuvor diskutierten Plasmonendämpfung zu erwarten war.

Neben der mittleren freien Weglänge der Elektronen ist die Fermi-Wellenlänge eines Elektrons λ_{Fermi} die zweite wichtige Größe für die Clusterradiusabhängigkeit der optischen Eigenschaften. λ_{Fermi} ist definiert als die de Broglie-Wellenlänge eines Elektrons im Bereich der Fermi-Energie, und beträgt für Gold und Silber ca. 0,5 nm.^[86] In den bisher betrachteten elektrodynamischen Modellen wird davon ausgegangen, dass die Elektronendichte schlagartig am Rand des Partikels auf Null abfällt. Quantenmechanische Berechnungen von Maue^[87] sowie später von Lang und Kohn^[88] zeigen jedoch, dass die Elektronendichteänderung an Metalloberflächen nicht abrupt, sondern über einen Bereich in der Größenordnung von λ_{Fermi} erfolgt. Die Elektronendichte „verschmiert“ deshalb signifikant über die geometrischen Grenzen eines Clusters hinaus, dessen Radius im Bereich der Fermi-Wellenlänge liegt. Daher muss dieser sogenannte „spill-out-Effekt“ bei der Berechnung der Oberflächenplasmonenresonanz für Metallcluster berücksichtigt werden, die kleiner als 5 nm sind. Wenn die Größe eines N-atomigen Clusters mit dem Wigner-Seitz-Radius r_S durch den Ionenkern wie folgt definiert ist

$$R_{ion} = N^{1/3} r_S, \quad (3.29)$$

so muss diese Formel zur Größendefinition des „elektronischen“ Clusters um den Spill-out-Parameter η erweitert werden:

$$R_{ion} = N^{1/3} r_S + \eta. \quad (3.30)$$

Es wird angenommen, dass der *spill-out* der Elektronen zu einer verringerten mittleren Elektronendichte führt, was eine Verringerung der Plasmafrequenz ω_p (Gleichung 3.4) sowie der Oberflächenplasmonenfrequenz ω_1 (Gleichung 3.10) zur Folge hat.

3.1.5 Nahfeldverstärkung

Die bisher besprochenen Absorptions- und Streuquerschnitte der Mie-Theorie gelten für den sogenannten Fernfeldbereich, d.h. für Bereiche, die weit (ein Vielfaches der Wellenlänge) vom Partikel entfernt sind. Dieses Fernfeld besteht aus transversalen, vom Partikel ausgehenden elektromagnetischen Feldern, die im Abstand r vom Partikel mit $(1/r)$ abfallen. Die von Mie berechneten Lösungen beinhalten sowohl das Fern-, als auch das Nahfeld. Bei der Bestimmung der entsprechenden Querschnitte beschränkte er sich allerdings auf den Fernfeldbereich, was auch für übliche optische Experimente mit relativ großen Probe-Detektor-Abständen völlig ausreichend ist. Allerdings gibt es physikalische Effekte, die sehr stark vom Nahfeld abhängen. Prominente Beispiele hierfür sind Prozesse wie die Oberflächen-verstärkte Raman-Streuung (surface-enhanced Raman scattering, SERS),^[20;89] die Metall-verstärkte Fluoreszenz (metal-enhanced fluorescence, MEF),^[90–92] Nahfeld-verstärkte photochemische Reaktionen^[93] oder die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen benachbarten Metallclustern.^[17;94;95]

In erster Näherung kann eine dipolare Oberflächenplasmon-Polariton-schwingung durch einen Hertz'schen Dipol mit dem Dipolmoment \mathbf{p} beschrieben werden. Denkt man sich um diesen Oszillator eine Kugel mit dem Radius r , deren Achse mit der Stabrichtung zusammenfällt, so beschreiben in der Nah- ($r < \lambda$) und Wellenzone ($r \approx \lambda$) die elektrischen Feldlinien die Meridiane und die magnetischen die Breitenkreise. \mathbf{E} und \mathbf{H} sind für den Hertz'schen Dipol wie folgt definiert:^[96]

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= -\frac{\ddot{\mathbf{p}}}{c^2 r^2} - \frac{\dot{\mathbf{p}}}{cr^2} + \frac{3(\dot{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{cr^4} + \frac{(\ddot{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{c^2 r^3} + \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{p}}{r^3}, \\ \mathbf{H} &= \frac{\dot{\mathbf{p}} \times \mathbf{r}}{c^2 r^2} + \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{r}}{cr^3}.\end{aligned}\tag{3.31}$$

Wenn nun die beiden Grenzfälle betrachtet werden, so fallen im Nahfeld ($r \ll \lambda$) nur die hohen Potenzen von r ins Gewicht, so dass man schreiben kann:

$$\mathbf{E} = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{p}}{r^3} \quad \text{und} \quad \mathbf{H} = \frac{\dot{\mathbf{p}} \times \mathbf{r}}{cr^3}.\tag{3.32}$$

Man kann weiterhin feststellen, dass das elektrische Feld in der Nahzone einem elektrischen Dipolfeld entspricht. Weil $\mathbf{E} \propto 1/r^3$, $\mathbf{H} \propto 1/r^2$ und weil $1/r^3 \gg 1/r^2$, besitzt das elektromagnetische Feld dominant elektrischen Charakter.

Im Fernfeld ($r \gg \lambda$) können alle Glieder mit den hohen Potenzen von r der Gleichung 3.31 vernachlässigt werden, so dass man die folgenden Abhän-

gigkeiten erhält:

$$\mathbf{E} = -\frac{\ddot{\mathbf{p}}}{c^2 r^2} + \frac{(\ddot{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{c^2 r^3} = \frac{1}{c^2 r^3}(\ddot{\mathbf{p}} \times \mathbf{r}) \times \mathbf{r} \quad \text{und} \quad \mathbf{H} = \frac{\ddot{\mathbf{p}} \times \mathbf{r}}{c^2 r^2}. \quad (3.33)$$

Daraus folgt, dass $(\mathbf{r}, \mathbf{E}, \mathbf{H})$ in der Fernzone ein Orthogonalsystem bilden und \mathbf{E} und \mathbf{H} den gleichen Betrag haben:

$$\mathbf{E} = \mathbf{H} \times \frac{\mathbf{r}}{r} \quad \text{und} \quad \mathbf{H} = -\mathbf{E} \times \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (3.34)$$

Die Felder \mathbf{E} und \mathbf{H} stehen demnach senkrecht zueinander und senkrecht zu \mathbf{r} und laufen kugelförmig in Richtung \mathbf{r} nach außen.

Die Energiestromdichte im elektromagnetischen Feld kann durch den Poynting-Vektor \mathbf{S} ausgedrückt werden, der senkrecht zum elektrischen Feld \mathbf{E} und zum magnetischen Feld \mathbf{H} steht:

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{H}. \quad (3.35)$$

Im Fernfeld zeigt der Poynting-Vektor und somit die Energiestromdichte eine charakteristische $\sin^2 \theta$ -Abhängigkeit, wobei θ den Winkel zwischen der Dipolachse und dem Ortsvektor \mathbf{r} darstellt:

$$\mathbf{S} = \frac{|\ddot{\mathbf{p}}|^2}{4\pi c^3 r^2} \sin^2 \theta. \quad (3.36)$$

Dieser Zusammenhang kann wie folgt verstanden werden: Weil aufgrund der Energieerhaltung durch die Oberflächen konzentrischer Kugeln mit beliebigem r immer die gleiche Gesamtenergie fließen muss, verhalten sich die dazugehörigen Poynting-Vektoren wie die reziproken Oberflächen. Daher fällt der in der Fernzone in radialer Richtung fließende Energiestrom mit zunehmendem Abstand r vom Dipol mit $(1/r^2)$ ab. Weil die Felder \mathbf{E} und \mathbf{H} ebenfalls proportional zueinander sind, muss jedes von ihnen mit $(1/r)$ abnehmen. Die Nahfeldnäherung für den Poynting-Vektor ist dagegen weitaus komplizierter:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{4\pi r^8} \left\{ 2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})r^2 \dot{\mathbf{p}} \mp p\dot{p}r^2 [3 \cos \theta + 1] \mathbf{r} \right\}. \quad (3.37)$$

Messinger et al. berechneten beispielsweise die Streueffizienzen von kugelförmigen Silbernanopartikeln (dispergiert in Wasser) im Fernfeld und im Nahfeld (direkt an der Partikel-Wasser-Grenzfläche).^[97] Die resultierende Wellenlängen- und Partikelgrößenabhängigkeit ist in Abbildung 3.3 dreidimensional dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die Streueffizienz im Nahfeld um bis zu zwei Größenordnungen verstärkt ist.

KAPITEL 3. OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON EDELMETALLCLUSTERN

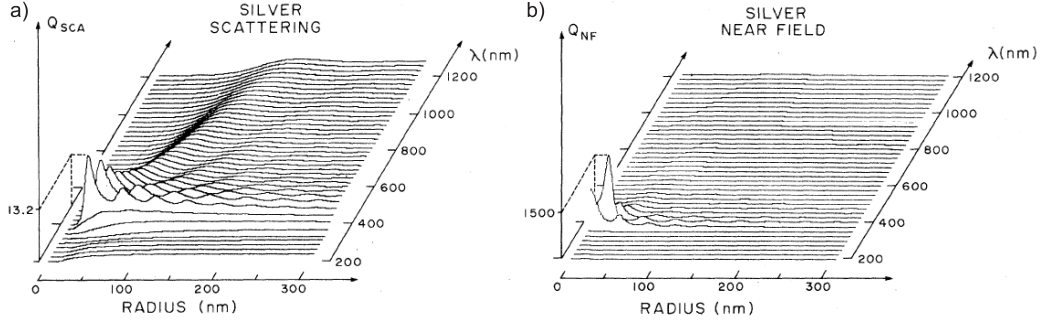


Abbildung 3.3: Fernfeld- (a) und Nahfeldstreueffizienz (b, berechnet an der Silber-Wasser-Grenzfläche) kugelförmiger Silberpartikel, dispergiert in Wasser, in Abhängigkeit vom Partikelradius und der Wellenlänge des gestreuten Lichts. [97]

Die Oberflächen-verstärkte Ramanstreuung (SERS) von Molekülen, die sich in unmittelbarer Nähe von Edelmetallpartikeln befinden, wird meistens im Rahmen einer Nahfeldverstärkung diskutiert. [20;89;98] Der SERS-Effekt wurde erstmalig in den 1970er Jahren beobachtet, als man bei organischen Molekülen wie Pyridin, die an der Oberfläche von Silberelektroden adsorbiert waren, eine Verstärkung der Ramanintensitäten um bis zu 6 Größenordnungen feststellte. [99;100] 1997 gelang schließlich der Beweis, dass mit SERS sogar der Nachweis einzelner Moleküle gelingt. [18;19] Dabei wurden Verstärkungsfaktoren von 10^{12} - 10^{15} gemessen. Weil Raman-Intensitäten vom Produkt aus der Stärke des einfallenden Feldes und der Ableitung der Polarisierbarkeit abhängen, werden zwei SERS-Mechanismen in Betracht gezogen: Die Nahfeldverstärkung durch Plasmonenanregung sowie die Verstärkung der Polarisierbarkeit durch chemische Effekte wie beispielsweise die Anregung von Charge-Transfer-Zuständen. Ersterer kann mit Hilfe der Mie-Theorie sehr gut erklärt werden, wenn man ein Molekül betrachtet, das an einen Edelmetallnanopartikel adsorbiert ist. Der SERS-Prozess kann dann in eine Verstärkung des Anregungs- (1) und eine Verstärkung des gestreuten Feldes (2) unterteilt werden: 1) Wie bereits zuvor gezeigt, kann im Resonanzfall das Feld innerhalb des Metallclusters E_{in} größer als das einfallende Feld E_{inc} werden. Ein adsorbiertes Molekül spürt daher nach Gleichung 3.7 innerhalb der quasi-statischen Näherung bei der Anregungsfrequenz ω_i ein um den Faktor

$$\frac{3\epsilon(\omega_i)}{\epsilon(\omega_i) + 2\epsilon_m} \quad (3.38)$$

verstärktes Feld. 2) Das vom Molekül emittierte Feld bei der Frequenz ω_R kann wiederum durch die Metallpartikelresonanz verstärkt werden, wenn die

Stokesverschiebung ($\omega_i - \omega_R$) kleiner ist als die Halbwertsbreite der Plasmonenresonanzfrequenz, was in der Realität meistens der Fall ist. Der Verstärkungsfaktor beträgt für das emittierte Feld

$$\frac{3\epsilon(\omega_R)}{\epsilon(\omega_R) + 2\epsilon_m}. \quad (3.39)$$

Der Gesamtverstärkungsfaktor G der Raman-Intensität ergibt sich schließlich mit

$$G = \left| \frac{E_{loc}(\omega_i)}{E_{inc}(\omega_i)} \frac{E_{loc}(\omega_R)}{E_{inc}(\omega_R)} \right|^2 = \text{const.} \left| \frac{\epsilon(\omega_i)}{\epsilon(\omega_i) + 2\epsilon_m} \frac{\epsilon(\omega_R)}{\epsilon(\omega_R) + 2\epsilon_m} \right|^2, \quad (3.40)$$

wobei E_{loc} das lokale Feld am adsorbierten Molekül darstellt. Weil $\omega_i - \omega_R \ll \omega_i, \omega_R$, gilt näherungsweise $\epsilon(\omega_i) \approx \epsilon(\omega_R)$, so dass sich die Gleichung vereinfacht zu

$$G = \text{const.} \left| \frac{\epsilon(\omega_i)}{\epsilon(\omega_i) + 2\epsilon_m} \right|^4 = \text{const.} \left| \frac{\epsilon_1^2 + 2\epsilon_1\epsilon_m + \epsilon_2^2 + i2\epsilon_2\epsilon_m}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right|^4. \quad (3.41)$$

Da der größte Verstärkungsfaktor dann auftritt, wenn der Nenner in 3.41 minimal wird, spiegelt diese Formel das Resonanzverhalten des Absorptionsquerschnitts σ_{abs} kugelförmiger Metallpartikel aus Gleichung 3.20 wider:

$$\sigma_{ext}(\omega) \propto \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2}.$$

Daher gilt zusätzlich $G(\omega) \propto \sigma_{abs}^4(\omega)$.

Für isolierte Partikel „typischer“ Größen und Formen liegt die Verstärkung des elektrischen Feldes $|E_{loc}/E_{inc}|$ in der Größenordnung von 10^2 , so dass damit Verstärkungsfaktoren von bis zu $G = 10^8$ erklärt werden können, die in konventionellen SERS-Experimenten auch beobachtet werden. Für Silberpartikel-Dimere sind sogar Werte von 10^{10} - 10^{11} mit der DDA-Methode (*discrete dipole approximation*) berechnet worden, und zwar im Bereich zwischen den beiden Partikeln (die Lücke zwischen den Partikeln beträgt 1-2 nm).^[101] Die experimentell beobachteten Raman-Verstärkungen, die in Einzelmolekül-SERS (*single molecule SERS*, SMSERS) beobachtet werden, sind mit 10^{14} und mehr jedoch noch größer.^[18;19] Daher ist die Interpretation dieser ungewöhnlich hohen Verstärkungsfaktoren bis heute Gegenstand vieler Kontroversen. Jüngst konnte aber mit Hilfe von elektrodynamischen Berechnungen gezeigt werden, dass mit besonderen Partikelstrukturen wie beispielsweise der regelmäßigen, parallelen Anordnung von Silberpartikel-Dimeren Werte von $G = 10^{13}$ zumindest theoretisch erreicht werden können.^[102] Damit kommt man der Verstärkung durch SMSERS bereits sehr

nahe, ohne einen chemischen Einfluss berücksichtigen zu müssen. Experimentelle Bestätigungen dieser Befunde stehen jedoch noch aus, weil es sehr aufwändig ist, diese idealisierten Strukturen zu präparieren.

3.2 Photolumineszenz von Edelmetallpartikeln

3.2.1 Einphotonisch angeregte (lineare) Lumineszenz

Die Lumineszenzspektroskopie von Edelmetallpartikeln ist ein relatives junges Forschungsgebiet verglichen mit den frühen Absorptionsstudien von Faraday und den besprochenen Folgearbeiten. Die erste Beobachtung einer Photolumineszenz ist von Mooradian im Jahr 1969 berichtet worden.^[26] Bei der Bestrahlung von Goldfilmen bei 300 K und 10 K mit der 488 nm Linie eines Argon-Lasers konnte er ein Lumineszenzspektrum zwischen 500 und 700 nm detektieren. Mooradian interpretierte diese Emission als eine Rekombination von Elektronen im 6sp-Leitungsband nahe des Fermi-Niveaus mit Lochzentren im 5d-Band, die durch die optische Anregung generiert worden waren. Diese These wurde später von Apell et al. durch ein theoretisches Modell unterstützt.^[103] Die Quantenausbeute ist von Mooradian mit 10^{-10} abgeschätzt worden. Aufgrund dieses geringen Wertes wurden Metalle für lange Zeit als (nahezu) nichtlumineszent betrachtet. Die Ursache für diese geringe Quantenausbeute ist in der elektronischen Struktur des metallischen Festkörpers zu suchen. In der Vorstellung des Drude-Modells, das auf der kinetischen Gastheorie basiert, bewegen sich die Elektronen in einem Metall wie ein frei bewegliches Gas zwischen den Ionenrümpfen. Während diese Idee beim Natrium oder Kalium noch schlüssig erscheint, weil die Ionenrümpfe weit voneinander entfernt sind und lediglich 10 % des Metallvolumens ausmachen, führt dieses Modell beim Silber oder Gold zu Widersprüchen. In den Edelmetallen berühren sich die Atome des Metallgitters nämlich beinahe. Dennoch beträgt die mittlere freie Weglänge bei Raumtemperatur beim Silber 52 nm und beim Gold 42 nm. Dies bedeutet jedoch, dass die Elektronen erst nach ca. 100 Atomabständen bei Raumtemperatur und nach bis zu 10^8 oder 10^9 Atomabständen bei sehr tiefen Temperaturen abgelenkt werden. Diese hohe Beweglichkeit kann besser verstanden werden, wenn die Leitungselektronen des Metalles als Materiewellen beschrieben werden. Veranschaulicht werden können die Eigenschaften eines Elektronengases in einem Metall anhand des Modells eines Teilchens, welches sich frei in einem dreidimensionalen Kasten (dreidimensionaler Potentialtopf) bewegen kann.^[104] Im einfachsten Fall ist das Potential im Kasten 0 und außerhalb unendlich, so dass der Kasten unendlich hohe Wände aufweist. Haben alle Seiten des Kastens die Länge L ,

KAPITEL 3. OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON EDELMETALLCLUSTERN

so beträgt die kinetische Energie E_{kin} des Teilchens (bzw. in diesem Fall des Elektrons):

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (3.42)$$

wobei m_e die Masse des Elektrons und n_x , n_y und n_z die Quantenzahlen der verschiedenen Raumrichtungen sind. Dies bedeutet demnach, dass nicht mehr alle Energieeigenwerte erlaubt sind, sondern diskrete Energieniveaus vorliegen. Bei der Ein-Elektronen-Näherung, in der die Elektronen genauso wie beim Drude-Modell nicht miteinander wechselwirken, können diese Energieniveaus sukzessive mit Elektronen aufgefüllt werden. In dieser Modellvorstellung würde die Energie des höchstbesetzten Niveaus der Fermi-Energie entsprechen. Zu beachten ist lediglich, dass aufgrund des Pauli-Prinzips nur pro Zustand zwei Elektronen (mit unterschiedlicher Spinquantenzahl) erlaubt sind. Zur Berechnung der Fermi-Energie soll noch der Gesamtimpuls p_{Fermi} eingeführt werden, den die Elektronen bei der Besetzung der Niveaus bis zur Fermi-Energie besitzen. Weil Energie und Impuls über die Gleichung $E = p^2/2m$ zusammenhängen, muss die folgende Ungleichung zur Berechnung der Fermi-Energie E_{Fermi} gelöst werden:

$$E_{kin} \leq E_{Fermi} \quad \text{bzw.} \quad \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \leq \frac{1}{2m_e} p_{Fermi}^2, \quad (3.43)$$

und nach dem Umformen:

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq \frac{4L^2}{h^2} p_{Fermi}^2. \quad (3.44)$$

Das Innere einer Kugel mit dem konstanten Radius r einschließlich der Kugeloberfläche kann in der Mathematik durch die Ungleichung $x^2 + y^2 + z^2 \leq r^2$ beschrieben werden. Substituiert man die Koordinaten x , y und z durch die Quantenzahlen n_x , n_y und n_z sowie r durch $2Lp_{Fermi}/h$ und beachtet man, dass für die Quantenzahlen ausschließlich natürliche Zahlen eingesetzt werden dürfen, so befinden sich alle Punkte (n_x, n_y, n_z) eines entsprechenden Koordinatensystems in einer Achtelkugel mit dem Radius $r = 2Lp_{Fermi}/h$. Aus der Gesamtzahl aller Punkte (n_x, n_y, n_z) in dieser Achtelkugel resultiert die Zahl Z der besetzten Energieniveaus. Wird jedem dieser Energiezustände ein Volumen von 1 zugeordnet, kann Z durch die Berechnung des Gesamtvolumens der Achtelkugel erhalten werden:

$$Z = \frac{V_{Achtelkugel}}{1} = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{4\pi L^3}{3h^3} p_{Fermi}^3. \quad (3.45)$$

Aufgrund des Pauli-Prinzips ist die Zahl der Leitungselektronen N (und bei ns^1 -Metallen wie Gold und Silber auch die Zahl der Atome) in einem Metall

durch die doppelte Zahl der besetzten Energieniveaus gegeben und es gilt:

$$\frac{N}{2} = \frac{4\pi L^3}{3h^3} p_{Fermi}^3 \quad (3.46)$$

und

$$p_{Fermi} = \frac{h}{2} \left(\frac{3N}{\pi L^3} \right)^{1/3}. \quad (3.47)$$

Die Fermi-Energie ist demnach:

$$E_{Fermi} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3}{\pi} N_E \right)^{2/3}, \quad (3.48)$$

wobei an dieser Stelle noch die Elektronendichte $N_E = N/L^3$ eingeführt wurde, so dass ersichtlich wird, dass die Fermi-Energie ausschließlich von dieser Materialeigenschaft abhängt. Vorausgesetzt die Energieniveaus haben alle den gleichen Abstand, wäre beim Gold mit einer Fermi-Energie von ca. 5,5 eV und $N_E \approx 5,91 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ der mittlere Abstand zwischen benachbarten Energieniveaus $5 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$. Aufgrund dieser dichten Folge von Energieniveaus kann man diese als ein Kontinuum betrachten und man spricht von Energiebändern. Eine exaktere Definition der Zustandsdichte $D(E)$ ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$D(E) = 2 \frac{\partial Z(E)}{\partial E}. \quad (3.49)$$

Einsetzen der Gleichung 3.45 unter Berücksichtigung des Zusammenhangs $p = (2m_e E)^{1/2}$ sowie der Definition des Probenvolumens $V = L^3$ führt zu:

$$D(E) = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m_e)^{3/2} E^{1/2}. \quad (3.50)$$

Es wird also ersichtlich, dass die Zustandsdichte mit zunehmender Energie wie eine Wurzelfunktion ansteigt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energieniveaus in Abhängigkeit von der Temperatur T ist durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion gegeben:

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_{Fermi}}{k_B T}\right) + 1}. \quad (3.51)$$

Die Besetzungsdichte wird wiederum aus dem Produkt der Verteilungsfunktion und der Zustandsdichte erhalten. Als Ergebnis geht hervor, dass selbst bei Raumtemperatur nur ein sehr geringer Teil an Elektronen nahe der Fermi-Grenze thermische Energie der Größenordnung $3/2 k_B T$ aufnehmen kann.

Dieser Energiebeitrag ΔE ist sehr klein gegenüber der Energiebreite des Bandes. Daher können Elektronen tieferer Niveaus nicht in höhere Zustände angeregt werden, weil die höheren Zustände im Abstand ΔE bereits besetzt sind. Das bedeutet aber auch, dass allgemein nur der geringe Anteil an Elektronen im Bereich der Fermi-Energie kinetische Energie (auch durch elektromagnetische Felder) aufnehmen kann und daher diverse Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme oder auch die optischen Eigenschaften (im sichtbaren Spektralbereich) bestimmt.

Der Lumineszenzprozess eines Halbleiters ist dadurch charakterisiert, dass zuerst ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband-Kontinuum angeregt wird. Durch Phononen-Kopplung wird dieser angeregte Zustand solange strahlungslos zerfallen, d.h. Energie an die Umgebung abgeben, bis das Elektron das unterste Energieniveau des Leitungsband-Kontinuums erreicht hat. In einem Halbleiter ist der Abstand zwischen dem Valenz- und Leitungsband für einen weiteren strahlungslosen, dissipativen Übergang zu groß. Deshalb ist die Desaktivierung unter Emission eines Photons wahrscheinlich, wenn der Übergang erlaubt ist. In einem Metall dagegen, in dem das Valenzband kontinuierlich in das Leitungsband übergeht, kann die Desaktivierung bis zum Grundzustand strahlungslos erfolgen, so dass eine Lumineszenz unwahrscheinlich wird. Damit ist die von Mooradian beobachtete Quantenausbeute von nur 10^{-10} erwartungsgemäß.

Allerdings ist die Lumineszenz der Edelmetalle Gold und Silber im Gegensatz zu anderen Metallen noch detektierbar, weil diese Elemente Besonderheiten in ihrer Bandstruktur aufweisen. Im kristallinen Zustand sind die Metalle Gold und Silber aus kubisch-flächenzentrierten Elementarzellen aufgebaut (Abbildung 3.4a). Rechnungen haben gezeigt, dass die Fermi-Fläche im Bereich der Symmetriepunkte X und L der Brillouin-Zone Abweichungen von der kugelförmigen Fermi-Fläche freier Elektronen aufweist (Abbildung 3.4b).^[105] Aufgrund der hohen Zustandsdichte in der Nähe dieser Symmetriepunkte werden die optischen Eigenschaften und somit auch die Lumineszenz hauptsächlich durch die Bandstruktur bei X und L definiert. Wird durch die Absorption eines Photons ein Elektron aus dem d-Band in das sp-Leitungsband oberhalb der Fermi-Energie angeregt, entsteht ein Loch im d-Band. Dieses kann entweder strahlungslos mit einem Elektron rekombinieren, oder aber im Falle einer Lumineszenz unter Emission eines Photons. Weil das d-Band-Loch an Punkten der Brillouin-Zone erzeugt wird, an dem das Leitungsband unbesetzt ist, muss es erst durch Intraband-Streuprozesse unter Impuls- und Energieerhaltung energetisch näher an die Leitungsbandelektronen der Fermi-Fläche herangeführt werden, um schließlich eine Interband-Rekombination zwischen dem Elektron im sp-Band und dem Loch im d-Band unter Emission von Strahlung zu ermöglichen (Abbildung 3.4c). Die Energie

KAPITEL 3. OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON EDELMETALLCLUSTERN

des emittierten Photons hängt daher von der Differenz der Fermi-Energie und der Energie des rekombinierenden Lochs im d-Band ab und beträgt für Gold in der Nähe von X ca. 1,8 eV und in der Nähe von L ca. 2,4 eV.

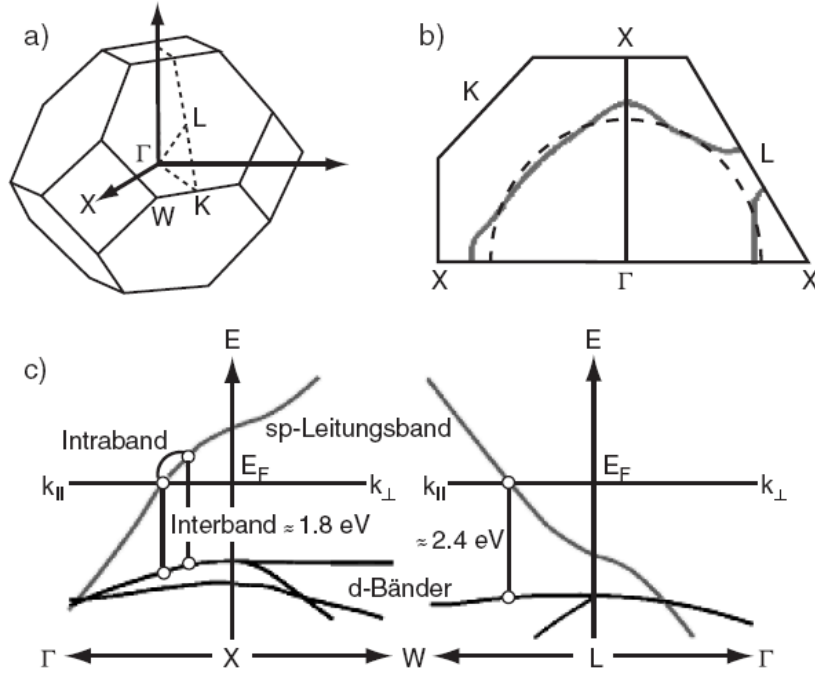


Abbildung 3.4: a) Symmetriepunkte in der ersten Brillouin-Zone eines Goldkristalls. b) Die Fermi-Fläche dargestellt entlang einer Strecke zwischen den Hochsymmetriepunkten X und L (Abbildung aus^[105]). In der Nähe dieser Punkte weicht die Fermi-Fläche von der kugelförmigen Fermi-Fläche freier Elektronen (gestrichelte Linie) ab. c) Bandstruktur bei den Hochsymmetriepunkten X und L in der Nähe der Fermi-Fläche. Die hohe Zustandsdichte ermöglicht Interband-Absorptionen und Emissionen im sichtbaren spektralen Bereich. Intraband-Rekombinationen würden dagegen zur Emission von Infrarot-Photonen führen.

Aus dem Modell des Teilchens im Potentialtopf und den für die Fermi-Energie und die Zustandsdichte hergeleiteten Gleichungen wird aber auch ersichtlich, dass die Besetzung einer geringen Zahl an Energieniveaus, wie es in Metallclustern vorkommt, die aus einer relativ kleinen Zahl an Atomen bestehen, zu einer deutlich geringeren Zustandsdichte führt. Wird eine bestimmte Clustergröße unterschritten, sollten die Abstände zwischen den Energieniveaus so groß werden, dass diese als diskrete Zustände und nicht mehr als Bänder behandelt werden müssen. Dieser Punkt sollte auch den

Metall-Nichtmetall-Übergang definieren. Kubo hat 1962 ein Kriterium eingeführt, an welchem Punkt dieser Übergang stattfindet.^[106] Demnach können die Abstände zwischen den Energieniveaus in einem N -atomigen Partikel mit E_{Fermi}/N abgeschätzt werden. Sind diese Abstände kleiner als die thermische Energie $k_B T$, bilden sich bewegliche Elektronen-Loch-Paare aus und ein elektrischer Strom kann fließen. Das Hauptcharakteristikum eines Metalles, die elektrische Leitfähigkeit, ist somit gewährleistet. Beim Überschreiten dieser Grenze sollte im Gegensatz dazu aber auch die optische Anregung von Elektronen zwischen den diskreten Energieniveaus möglich sein, ohne dass eine strahlungslose Desaktivierung sofort zum Zerfall des angeregten Zustandes führt. Damit müsste auch die Quantenausbeute möglicher Photolumineszenzprozesse deutlich ansteigen. Für Gold mit $E_{Fermi} = 5,5 \text{ eV}$ würde nach dem Kubo-Kriterium die Grenze bei 298 K beim Au_{214} -Cluster ($R = 0,95 \text{ nm}$) durchschritten werden. Und in der Tat wurden von Wilcoxon et al. eine Photolumineszenz chromatographisch getrennter Goldcluster mit $R < 5 \text{ nm}$ gefunden, wohingegen Cluster mit $R > 15 \text{ nm}$ keine Emission zeigten.^[27] Die Lumineszenz ist bei 230 nm angeregt worden und hatte ein Maximum bei 440 nm. Bemerkenswert ist weiterhin, dass eine Quantenausbeute von 10^{-4} - 10^{-5} bestimmt wurde, die also um bis zu 6 Größenordnungen über der des Festkörpers liegt. Zugeschrieben wurde diese Lumineszenz wiederum einem 6sp-5d-Interband-Übergang. Nachdem also der Nachweis erbracht wurde, dass Edelmetallpartikel prinzipiell lumineszieren können, gab es mit dem Beginn des neuen Jahrtausends eine Reihe wichtiger Arbeiten zu diesem Thema. So berichten El-Sayed et al. über eine signifikante Verstärkung der Lumineszenz auf eine Quantenausbeute von bis zu 10^{-3} bei stäbchenförmigen Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 20 nm, wobei sich das Emissionsmaximum mit steigendem Aspektverhältnis (2,25-6,00) von 572 nach 603 nm verschiebt.^[28;107;108] Die enorme Verstärkung wird mit einer Feldverstärkung des Anregungs- und Fluoreszenzlichts durch die Anregung der Oberflächenplasmonenresonanz erklärt. Dieser Effekt ist bei anisotropen Nanopartikeln aufgrund der erhöhten Polarisierbarkeit besonders ausgeprägt.

Die Spektroskopie sehr kleiner Cluster ist meist durch deren geringe Stabilität erschwert. Daher wurden Methoden entwickelt, um Edelmetallteilchen bei sehr tiefen Temperaturen in Edelgasmatrices zu stabilisieren. 1980 untersuchten Ozin et al. die Fluoreszenz und Absorption von Silberatomen,^[109] sowie die Absorption von Goldatomen, -dimeren und -trimeren,^[32] die durch Co-Kondensation in Argon-, Krypton- und Xenonmatrices bei 10-12 K isoliert worden sind. Nachdem Markus und Schwentner 1988 erstmalig von einer Lumineszenz matrixisolierter Golddimere im UV-Vis-Bereich berichteten^[110], konnten in den darauffolgenden Jahren insbesondere Harbich et al. und Ertl et al. die optischen Daten der Gold- und Silberdimere,^[33;34] -trime-

re,^[33;111] -tetramere^[112] und schließlich das Fluoreszenzspektrums des Silberoktamers^[113] durch die Edelgasmatrixisolation massenselektierter Edelmetallcluster bestimmen. Absorptionsspektren massenselektierter Silbercluster konnten sogar bis zum Ag₃₉ gemessen werden.^[114]

Parallel zur Matrixisolation gab und gibt es Bestrebungen, kleinere Cluster chemisch durch organische oder anorganische Liganden zu stabilisieren, um Anwendungen bei Raumtemperatur realisieren zu können. Die in diesem Zusammenhang vielleicht am häufigsten verwendete Methode geht auf Brust et al. zurück, bei der Tetrachloroaurat(III) in Gegenwart eines Alkanthiols mit BH₄⁻ reduziert wird.^[77] Die Partikelgröße hängt dabei vom Gold-Thiol-Verhältnis ab. Allerdings liegen bei diesem Verfahren die Cluster in einer Größenverteilung vor. Bigioni et al. gelang es jedoch, mit Dodecanthiol passivierte Goldcluster durch Umkristallisation so zu trennen, dass monodisperse Goldpartikel mit Goldkern-Durchmessern von 1,1 (Au₃₈) und 1,7 nm (Au₁₄₅) resultierten.^[115] Die Partikel sind durch eine Emission im Nahinfrarot-Bereich bei 1,1-1,6 μm mit Quantenausbeuten von 10⁻⁵ charakterisiert. Diese Lumineszenz, welche bei 1064 nm angeregt worden ist, wurde Intraband-Übergängen innerhalb des 6sp-Bandes zugeordnet. Durch die Fraktionierung Glutathion (SG)-komplexierter Goldpartikel mittels Polyacrylamid-Gelelektrophorese (PAGE) konnten Link et al. einen besonders stabilen Au₂₈(SG)₁₆-Cluster massenspektroskopisch identifizieren, welcher sich zudem durch eine außergewöhnlich hohe Quantenausbeute von 10⁻³ auszeichnet.^[40;116] Das dazugehörige Lumineszenzspektrum weist sowohl einen Anteil im Sichtbaren mit einem Maximum bei 800 nm als auch einen Nahinfrarot-Anteil mit einem Maximum bei 1100 nm auf. Angeregt wurde die Emission bei 500 bzw. 514 nm. In Analogie zu den bisherigen Beobachtungen und Interpretationen wird dieses Verhalten im Rahmen des Festkörpermodells erklärt. Die Autoren schlagen demnach vor, dass die sichtbare Lumineszenz durch einen 6sp-5d-Interband-Übergang und die NIR-Emission durch einen Intraband-Übergang innerhalb des 6sp-Leitungsbandes verursacht wird. Alternativ wird aber auch eine Deutung im Rahmen der elektronischen Eigenschaften eines größeren Moleküls aufgezeigt. So könnte die sichtbare Emission auch als Fluoreszenz durch einen S₁-S₀-Übergang, die NIR-Lumineszenz als Phosphoreszenz durch einen T₁-S₀-Übergang hervorgerufen werden. Negishi et al. haben die PAGE-Methode von Link et al. erweitert und die Goldcluster Au₁₀(SG)₁₀, Au₁₅(SG)₁₃, Au₁₈(SG)₁₄, Au₂₂(SG)₁₆, Au₂₂(SG)₁₇, Au₂₅(SG)₁₈, Au₂₉(SG)₂₀, Au₃₃(SG)₂₂ und Au₃₉(SG)₂₄ isoliert und spektroskopiert.^[41] Die Autoren schlagen auf Grundlage ihrer exakteren massenspektrometrischen Analyse weiterhin vor, dass der von Whetten et al. und ihnen selbst in einer Vorläuferarbeit^[117] als Au₂₈(SG)₁₆ (Masse: 10415 Da) identifizierte Cluster dem Au₂₅(SG)₁₈ (10437 Da) zugeordnet werden sollte.

Interessanterweise lumineszieren alle Cluster im Bereich zwischen 700 und 900 nm mit Quantenausbeuten von 10^{-3} - 10^{-5} .

Eine Alternative zur Brust-Methode wurde jüngst von Zheng et al. vorgestellt. Die Forscher berichten, dass durch die Verwendung von Poly(amidoamin)-Dendrimeren anstatt der Thiolate fluoreszierende Gold-^[38;39;44] und Silbercluster^[37] synthetisiert werden können, welche sich durch außergewöhnlich hohe Quantenausbeuten von bis zu $7 \cdot 10^{-1}$ auszeichnen. So konnten mittels ESI-MS die Spezies Au_5 , Au_8 , Au_{13} , Au_{23} und Au_{31} identifiziert werden. Als besonders stabil erweist sich dabei das Oktamer mit einem Fluoreszenzmaximum bei 455 nm, einer Lebensdauer von 7,5 ns und einer Quantenausbeute von 0,42. Bemerkenswert ist weiterhin, dass sich die Emissionsmaxima der N -atomigen Cluster proportional zu $N^{-1/3}$ verhalten.^[39;44] Dem Kubo-Kriterium nach würde man eine N^{-1} -Abhängigkeit erwarten.^[106] Das beobachtete Verhalten würde aber exakt den Vorhersagen des Jellium-Modells entsprechen.^[35]

Das Jellium-Modell wurde ursprünglich entwickelt, um die experimentellen Befunde von Knight et al. zu erklären. Bei der massenspektrometrischen Analyse von Natriumclustern in einem Molekularstrahl wurden sowohl Oszillationen bei der Zahl von Clustern mit einer geraden (Maxima) und ungeraden Atomzahl (Minima) als auch besonders ausgeprägte Maxima oder Stufen bei den Massen beobachtet, die den Clustern Na_N mit $N = 2, 8, 20, 40, 58$ und 92 entsprachen.^[118]

Im Jellium-Modell werden die Valenzelektronen eines Metallclusters als freie, nicht-lokalisierte Elektronen behandelt, so dass Elektron-Elektron- und Elektron-Ion-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können.^[17;35] Das Ionengitter wird durch einen einheitlichen, positiv geladenen Hintergrund ersetzt. Daher bewegen sich die Elektronen in einem schwachen Pseudopotential. Dies ist in anschaulicher Analogie zum Modell eines Atoms, indem sich die Elektronen im Potential des Atomkerns bewegen. Man kann sich demnach den Metallcluster als ein sehr großes „künstliches“ Atom (*artificial atom*) vorstellen. Allerdings werden die beiden Systeme durch unterschiedliche Potentiale beschrieben. Bewegt sich das Elektron in einem H-Atom in einem Coulomb (r^{-1})-Potential, so kann die Bewegung der Valenzelektronen in einem Metallcluster am besten durch einen dreidimensionalen harmonischen Oszillator angenähert werden. Wie im Drude-Modell werden die Elektronen durch die Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld gegen den positiv geladenen Hintergrund ausgelenkt. Die Rückstellkraft kann durch das Hook'sche Gesetz beschrieben werden, so dass sich die Elektronen in einem harmonischen (r^2)-Potential bewegen. Der Ein-Teilchen-Hamiltonoperator

dieses Problems lautet:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 \hat{q}^2}{2} - U\hbar\omega_0 \left[l^2 - n(n+3)/6 \right], \quad (3.52)$$

wobei \hat{p} und \hat{q} die Ein-Elektronen-Impuls- und Ortsoperatoren, l die Drehimpulsquantenzahl und n die Nummer der Schale (oder Hauptquantenzahl) ist. Der dritte Term ist eine anharmonische Korrektur, um die Form des Potentialtopfes zu beschreiben. Der Abstand zwischen den Energieniveaus $\hbar\omega_0$ (und somit auch die Energie der Emission ΔE_{em}) hängt mit der Fermi-Energie und der Zahl der freien Elektronen N wie folgt zusammen:

$$\Delta E_{em} = \hbar\omega_0(N) = \frac{E_{Fermi}}{N^{-\frac{1}{3}}} \left[1 - U \left(l_e^2 - l_g^2 - \frac{n+2}{3} \right) \right], \quad (3.53)$$

wobei l_e und l_g die Drehimpulsquantenzahlen des angeregten und Grundzustandes sind. Im Fall eines kugelförmigen Clusters resultieren als Ergebnis der Schrödingergleichung die Energieeigenwerte E_n :

$$E_n = \hbar\omega_0 \left\{ \left(n + \frac{3}{2} \right) - U \left[l^2 - n(n+3)/6 \right] \right\}. \quad (3.54)$$

Dieser Formel kann entnommen werden, dass positive Werte für U die Energie für Zustände mit niedrigen Drehimpulsquantenzahlen l erhöhen, die Zustandsenergien mit hohem l dagegen absenken. Damit ist U auch ein Maß für die Krümmung der Potentialkurve ($U = 0$ ergibt eine harmonische, höhere Werte dagegen eine „Weinflaschen-förmige“ Potentialkurve mit abgeflachtem Boden). In guter Näherung kann für kleine Cluster der Wert $U = 0$ angenommen werden.

Die elektronischen Eigenfunktionen werden in Analogie zum Wasserstoffatom durch die Quantenzahlen n , l , m und s bezeichnet. Allerdings ist die Drehimpulsquantenzahl l aufgrund des harmonischen Potentials nicht durch die Hauptquantenzahl (oder Nummer der Schale) n beschränkt, so dass die Orbitalreihenfolge 1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, etc. resultiert. Weil die Jellium-Orbitale nach dem Pauli-Prinzip mit Elektronen aufgefüllt werden, ergeben sich für ein gegebenes l nach $2(2l+1)$ Zuständen gefüllte l -Schalen. Die Atomzahl N der sogenannten „magischen“ Cluster mit einer geschlossenen elektronischen Schale ergibt sich dann nach folgender Formel:

$$N = \frac{1}{3}(n+1)(n+2)(n+3). \quad (3.55)$$

Diese Cluster sollten außerordentlich stabil sein und können demnach die von Knight et al. beobachteten Maxima im Massenspektrum der Natriumcluster

Na_N bei $N = 2, 8, 20, 40, 58$ und 92 perfekt erklären, wenn eine kugelförmige Clustersymmetrie angenommen wird. Durch Anpassung des Anharmonizitätsparameters U konnte sogar die spektrale Feinstruktur simuliert werden.^[118]

Nach der erfolgreichen Anwendung des Jellium-Modells auf die Alkalimetalle drängt sich die Frage auf, inwieweit dieses auch auf die Edelmetalle Gold und Silber angewendet werden kann, wie von Zheng et al. vorgeschlagen wurde.^[39;44] Taylor et al. untersuchten mit UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) die Elektronenaffinitäten massenselektierter Münzmetallcluster in einem weiten Größenbereich.^[119] Als Resultat ging hervor, dass die Elektronenaffinitäten der Kupfer-, Silber- und Goldcluster mit 2-7 Atomen nur schlecht durch das Schalenmodell gedeutet werden können. Erklärt werden kann dieser Effekt auf Grundlage der zu erwartenden Clustergeometrien. So zeigen quantenmechanische Berechnungen, dass die neutralen Cluster bis zu einer Atomzahl von 7 bevorzugt eine planare Struktur annehmen.^[120–122] Weiterhin ist es eher unwahrscheinlich, dass die Valenzelektronen in derart kleinen Clustern durch delokalisierte, freie Elektronen in einem Potentialtopf beschrieben werden können. Für größere Cluster zeigen das Experiment und die Vorhersagen des Jellium-Modells allerdings wieder eine recht gute Übereinstimmung. So werden niedrige Elektronenaffinitäten bei geradzahligem N und besonders ausgeprägte Minima bei $N = 8, 14, 20, 34$ und 58 gefunden, die durch den Abschluss von Schalen oder Unterschalen erklärt werden können. Die Anwendbarkeit des Jellium-Modells auf diese Clustergrößen wurde durch diverse Experimente in der Folgezeit bestätigt.^[123–125] Jüngst entfachte die erste Kristallstruktur eines Goldclusters überhaupt die erneute Diskussion über die Anwendung dieses Modells auch auf Thiolat-stabilisierte Cluster. So konnten Jadzinsky et al. die exakte Struktur eines Au_{102} -Goldclusters auflösen, welcher von 44 p-Mercaptobenzoessäure-Liganden umgeben war.^[126] Dabei stellte sich heraus, dass die Oberflächenatome dieses Teilchens sehr stark mit den Thiolatgruppen wechselwirken und die resultierenden Bindungen sehr stark polarisiert sein müssten. Mit der Annahme, dass die 102 Goldatome also insgesamt 44 Elektronen an die 44 Thiolatgruppen abgeben, käme man auf einen 58-Valenzelektronen-Cluster, dessen außergewöhnliche Stabilität exzellent durch das Jellium-Modell erklärt werden kann.

Dennoch ist die Interpretation von Zheng et al., das Jellium-Modell sogar bis zum Au_3 anzuwenden, überraschend.^[44] In Abbildung 3.5 sind die von verschiedenen experimentellen Gruppen gemessenen Emissionsenergien E_{em} von Goldclustern unterschiedlicher Größe sowie die Vorhersage des Jellium-Modells gezeigt. Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass bisher nur die Daten von Zheng et al. dem prognostizierten Verlauf entsprechen. DFT-Rechnungen von Wang et al.^[127] bestätigen durchaus, dass die Ioni-

sierungspotentiale kleiner Goldcluster ($N = 2 - 20$) mit geradzahligem und ungeradzahligem N oszillieren und jeweils mit $N^{-1/3}$ skalierbar sind. Besonders hohe Ionisierungspotentiale weisen die magischen Cluster Au_2 , Au_8 , Au_{14} und Au_{18} auf und entsprechen demnach den Vorhersagen des Jellium-Modells. Problematisch und bisher nicht bewiesen ist jedoch, inwieweit das Modell auf die Emissionsspektren anwendbar ist. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren atomarer Metallcluster sind typischerweise durch eine Vielzahl erlaubter und verbotener elektronischer Übergänge charakterisiert. Die Einbeziehung der d-Elektronen insbesondere beim Gold durch relativistische Effekte erschwert zusätzlich die Interpretation.^[122] Folglich konnte eine Skalierbarkeit bisher weder experimentell^[33;34;41;111–114] noch theoretisch^[128–130] bei Gold- und Silberclustern nachgewiesen werden. Weiterhin kann die besondere Stabilität der von Zheng et al. isolierten Cluster (Au_5 , Au_8 , Au_{13} , Au_{23} , Au_{31}) nicht mit dem Jellium-Modell erklärt werden. So handelt es sich dabei mit Ausnahme des Au_8 weder um magische Cluster, noch sind Partikel mit geradzahligem Atomzahl besonders stabilisiert, so dass die Vorhersagen des Schalen-Modells in diesen wichtigen Punkten versagen. Problematisch ist zudem, dass die Fluoreszenz des besonders stabilen PAMAM-Dendrimer-verkapselten Au_8 von anderen Forschergruppen dem oxidierten PAMAM-Dendrimer zugeschrieben wird, anstatt einem „inerten“ Au_8 -Cluster.^[42;131] Ob die Fluoreszenz der übrigen Dendrimer-verkapselten Goldpartikel tatsächlich auf die elektronischen Eigenschaften der Goldcluster zurückzuführen ist, kann mit dem bisherigen Kenntnisstand nicht abschließend beurteilt werden.

3.2.2 Mehrphotonisch angeregte (nichtlineare) Lumineszenz

Neben der zuvor beschriebenen einphotonisch-angeregten Lumineszenz kann eine Lichtemission auch durch die Absorption mehrerer Photonen induziert werden. Dieser nichtlineare Effekt wurde zuerst von Chen et al. als breiter Untergrund bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen (engl.: second harmonic generation, SHG) an rauen Silberfilmen entdeckt, konnte aber zunächst nicht gedeutet werden.^[134] Die höheren Harmonischen können aufgrund der wachsenden nichtlinearen Beiträge zur elektrischen Polarisation \mathbf{P} mit steigender Feldstärke \mathbf{E} erzeugt werden:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\chi\mathbf{E} + \chi_2\mathbf{E}^2 + \chi_3\mathbf{E}^3 + \dots). \quad (3.56)$$

Weil die lineare Suszeptibilität χ viel größer als die nichtlinearen Terme höherer Ordnung ist, müssen letztere erst bei sehr hohen Feldstärken berücksichtigt

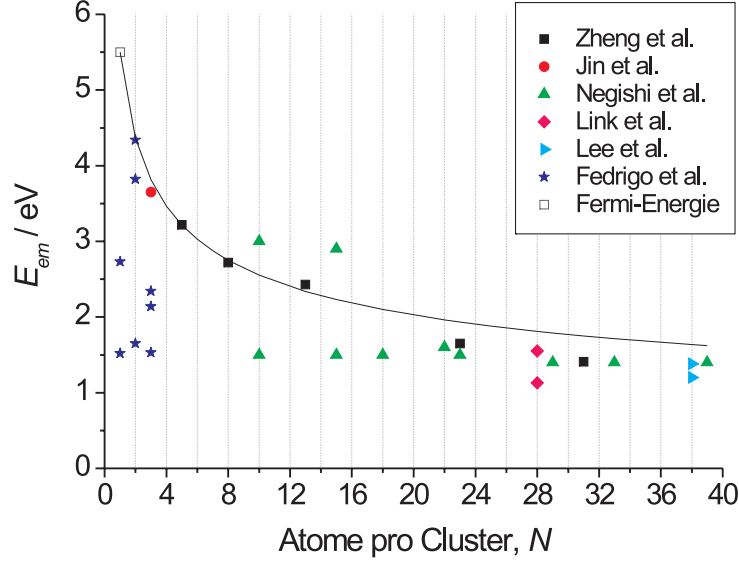


Abbildung 3.5: Emissionsenergien E_{em} der Goldcluster Au_1 , Au_2 , Au_3 (Ar-Matrix: Fedrico et al.^[33]); Au_3 (Dodecylthiol-Komplex: Jin et al.^[132]); Au_5 , Au_8 , Au_{13} , Au_{23} , Au_{31} (PAMAM-Dendrimer-Komplexe: Zheng et al.^[39]); Au_{10} , Au_{15} , Au_{18} , Au_{22} , Au_{25} , Au_{29} , Au_{33} , Au_{39} (Glutathion-Komplexe: Negishi et al.^[41]); Au_{28} (Glutathion-Komplex: Link et al.^[40]); Au_{38} (Phenylethylthiol-Komplex: Lee et al.^[133]). Die durchgezogene Linie entspricht der Vorhersage des Jellium-Modells $E_{em} = E_{Fermi} / N^{1/3}$.

werden. Ist dies aber der Fall, wie beispielsweise bei intensiver Laserstrahlung, kann die Energie eines Photons mit der Kreisfrequenz ω bei Wechselwirkung mit einem Element oder einer Verbindung mit großen nichtlinearen Suszeptibilitäten höherer Ordnung verdoppelt, verdreifacht, etc. werden, so dass also die zweite, dritte, etc. Harmonische mit der Kreisfrequenz 2ω , 3ω , etc. entsteht. Dies spiegelt sich in den Termen $\cos 2\omega t$, $\sin 3\omega t$, etc. der Polarisation wider, wenn eine Lichtwelle mit $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin \omega t$ betrachtet wird:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P} &= \epsilon_0 (\chi \mathbf{E}_0 \sin \omega t + \chi_2 \mathbf{E}_0^2 \sin^2 \omega t + \chi_3 \mathbf{E}_0^3 \sin^3 \omega t + \dots) \\
 &= \epsilon_0 \chi \mathbf{E}_0 \sin \omega t + \frac{\epsilon_0 \chi_2}{2} \mathbf{E}_0^2 (1 - \cos 2\omega t) \\
 &\quad + \frac{\epsilon_0 \chi_3}{4} \mathbf{E}_0^3 (3 \sin \omega t - \sin 3\omega t) + \dots
 \end{aligned} \tag{3.57}$$

Chen et al. untersuchten die Abhängigkeit der Untergrund-Lumineszenz von der Laserleistung I .^[134] Dabei stellte sich heraus, dass auf der langwelligen

Seite der zweiten Harmonischen eine I^2 - und auf der kurzwelligen Seite eine I^3 -Abhängigkeit bestand, so dass es sich hierbei offensichtlich um eine zwei- bzw. dreiphotonisch angeregte Emission des Silbers handelte.

Dieses Phänomen nahmen Boyd et al. zum Anlass, die ein- und mehrphotonisch angeregte Photolumineszenz von 100 nm dicken Kupfer-, Silber- und Goldfilmen mit glatten und rauhen Oberflächen vergleichend zu untersuchen.^[135] Dabei stellte sich heraus, dass sich die Lumineszenzspektren der ein- und mehrphotonisch induzierten Prozesse sehr stark voneinander unterscheiden. Werden bei ersteren noch charakteristische Maxima beobachtet, die den $sp \rightarrow d$ -Interband-Übergängen zugeschrieben werden können, so findet man beim Mehrphotonenprozess nur strukturlose Spektren. Während die einphotonisch angeregte Emission an rauhen Metalloberflächen deutlich stärker war als an glatten, konnte durch Mehrphotonen-Anregung an glatten Metalloberflächen gar keine Lumineszenz induziert werden. Dies zeigt, dass die Oberflächenbeschaffenheit insbesondere bei letzterem Prozess von entscheidender Bedeutung ist. Es wird daher angenommen, dass, wie bereits zuvor beim SERS-Mechanismus sowie bei der Einphotonen-Lumineszenz diskutiert, die Anregung von Oberflächenplasmonen und die damit verbundene Verstärkung des ein- und abgestrahlten Feldes die Ursache für die beobachteten Phänomene ist. Boyd et al. postulieren weiterhin, dass die Multiphotonen-Lumineszenz hauptsächlich durch Oberflächenatome auf den rauhen Metallfilmen hervorgerufen wird, wohingegen der Einphotonen-Prozess an glatten Oberflächen eher durch Rekombinationen von Elektronen nahe der Fermi-Fläche mit d-Band-Löchern verursacht ist und damit die optischen Eigenschaften des Festkörpers widerspiegelt.^[136]

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

Um das Wachstum der Edelmetallpartikel über einen weiten Größenbereich, d.h. vom Atom bis zum Nanoteilchen, zu studieren, ist die Kombination verschiedener spektroskopischer Methoden notwendig. Die Identifikation und Charakterisierung der Nanopartikel in einer Glasmatrix kann sehr gut mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) erfolgen. Nanopartikel in sehr dünnen Glasschichten und auf Oberflächen können durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht werden. Kleinere Teilchen, die nur aus wenigen Atomen bestehen, sind mit diesen Methoden unter den gegebenen Bedingungen (hohe Verdünnung, amorphe Glasmatrix) bisher nicht nachweisbar. In diesem Teilchengrößenbereich liefert jedoch die UV-Vis-Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie sehr nützliche Informationen. Durch den Vergleich mit Spektren Edelgasmatrix-isolierter Gold- und Silberpartikel können auf diese Weise auch sehr kleine Teilchen in der Glasmatrix identifiziert werden. Atome und paramagnetische Defektzentren im Glas können mit Hilfe der Elektronen-Paramagnetischen-Resonanzspektroskopie (EPR) detektiert werden. Die Oxidationsstufen der Metalle können teilweise ebenfalls durch EPR, aber auch durch Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmt werden, so dass im Idealfall auch Reduktions- und Oxidationsprozesse im Glas verfolgt werden können.

4.1 UV-Vis-Absorptionsspektroskopie

Die Messung von Absorptionsspektren bei Raumtemperatur und an Luft erfolgte mit dem Spektrometer HR2000 (Ocean Optics; Sony ILX511 CCD-Detektor, Auflösung (FWHM): 0,065 nm; asymmetrisch gekreuzte Czerny-Turner-Konfiguration). Als Lichtquelle fungierte eine Deuterium/Wolfram-Lampe (Stellar Net). Das Licht wurde von der Lichtquelle mit der 400 μm

Glasfaser P400-2-SR (Ocean Optics) zum Probenhalter geleitet und mit der Linse 74-UV-HT (Ocean Optics) auf die fixierte Probe fokussiert. Das Licht hinter der Probe wurde mit einer baugleichen Linse gesammelt und über die 600 μm Glasfaser QP600-025-SR zum Spektrometer geleitet. Der Probenhalter war derart konstruiert, dass die Probe in allen 3 Raumrichtungen über Mikrometerschrauben relativ zum fokussierten Strahl verschoben werden konnte. Die Einstellung der experimentellen Parameter wie Integrationszeit und Mittelung sowie die Speicherung der experimentellen Daten erfolgte mit der Software SpectraSuite (Ocean Optics), die grafische Auswertung mit OriginPro 7.0. Die Absorptionsspektren der nach dem Schmelzverfahren hergestellten Glasproben wurden als Differenzspektren aufgenommen. Dazu wurde der nicht aktivierte Bereich der Probe als Referenz definiert und bei der Messung des aktivierten Bereiches von diesem abgezogen. Absorptionsspektren der mit Sol-Gel-Spin-Coating hergestellten Proben wurden direkt ohne Abzug einer Referenz aufgenommen und dargestellt.

4.2 Photolumineszenzspektroskopie

4.2.1 Einphotonen-Lumineszenzspektroskopie

Lumineszenzspektren bei Raumtemperatur und an Luft wurden mit der zuvor beschriebenen Apparatur aufgezeichnet, allerdings wurde statt der Lichtquelle der gepulste Stickstofflaser MNL 103-PD (Lasertechnik Berlin; Frequenz: 20 Hz; Wellenlänge: 337,1 nm; Pulsenergie: 80 μJ ; Pulsdauer: 3,5 ns) als Anregungsquelle verwendet. Das Laserlicht wurde mit einer 200 μm Glasfaser zur Linse geleitet und auf die Probe fokussiert. Um den Detektor vor Anregungslicht zu schützen, wurde der Langpassfilter KV370 (Schott) zwischen Probe und Sammellinse platziert. Die Detektion der Lumineszenzspektren sowie die Datenverarbeitung erfolgte wie zuvor beschrieben. Zur Minimierung des Streulichts sowie der Untergrundfluoreszenz wurde zunächst das Lumineszenzspektrum des nicht aktivierten Bereiches als Referenz definiert und vom Spektrum des aktivierten Bereiches subtrahiert.

Die Untersuchung der Lumineszenzanregung sowie der zeitaufgelösten Lumineszenz fand in den Laboren von Prof. Rettig am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin statt. Lumineszenzanregungsspektren sind bei Raumtemperatur und an Luft mit dem Series 2 Luminescence Spectrometer (Aminco Bowman), das mit einer Xenon-Lichtquelle und einem Langpassfilter KV370 (Schott) vor dem Ausgangsspalt ausgestattet ist, aufgenommen worden. Die spektrale Empfindlichkeit des Detektors wurde mit Hilfe experimenteller Korrekturkurven berichtigt.

Die Zeitabhängigkeit der Lumineszenz wurde in unterschiedlichen Zeitdomänen studiert. Im Mikrosekunden- bis Millisekundenbereich erfolgte die Anregung mit einer gepulsten Xenon-Lampe und die zeitabhängige Detektion mit dem Series 2 Luminescence Spectrometer (Aminco Bowman). Die Breite des Anregungspulses betrug ungefähr 20 μ s. Die Auswertung der Lumineszenzabklingkurven und die Berechnung von Lumineszenzlebensdauern erfolgte mit der Software OriginPro 7.0. Für die Analyse von Fluoreszenzlebensdauern im Nanosekundenbereich wurden die Proben mit der frequenzverdoppelten Fundamentalen eines passiv modengekoppelten Titan:Saphir-Lasers (SpectraPhysics; Frequenz: ca. 81 MHz, Pulsdauer: ca. 80 fs), der mit einem CW-Dioden-Festkörperlaser (SpectraPhysics Millennia Pro) gepumpt wurde, angeregt. Fluoreszenzabklingkurven wurden nach dem Prinzip der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (*time-correlated single photon counting*, TC-SPC) aufgenommen.^[137] Hierzu wurde das Fluoreszenz- und Streulicht über Glasfasern zum Gittermonochromator (Oriel, MS257) geleitet und spektral aufgelöst mit einem gekühlten Multichannelplate-Photomultiplier (MCP, Hamamatsu R 1564 U-01, -30°C) detektiert. Auf diese Weise konnten auch Spektren aufgezeichnet werden. Das Signal des *constant fraction discriminators* (CFD, Tennelec 454) wurde als Startpuls für den *time-to-amplitude converter* (TAC, reverse mode, Tennelec TC864) genutzt. Als Stopppuls fungierte gestreutes Anregungslicht, das mit einer Photodiode (HSA-X-S-1G4-SI, FEMTO Messtechnik GmbH) detektiert wurde. Die Photodiode und die Pulse des MCP wurden durch Breitbandverstärker (Hamamatsu C4890) verstärkt und in den CFD eingekoppelt. Ein *multichannel analyzer* (Fast Comtec MCDLAP) wurde zur Datenaufnahme verwendet. Es wurde darauf geachtet, dass eine Zählrate von 6000 Hz nicht überschritten wurde, um einen Überlauf zu verhindern. Die instrumentelle Responsefunktion (*instrumental response function*, IRF) wurde durch Detektion Rayleigh-gestreuten Anregungslichts, d.h. durch Detektion des zeitaufgelösten Signals bei der Anregungswellenlänge, erhalten. Die ermittelte Pulsbreite betrug 60-70 ps. Die mathematische Entfaltung der Fluoreszenzabklingkurven und die Berechnung von Lebensdauern durch Anpassung von Exponentialfunktionen an die experimentellen Kurven erfolgte mit der Software Globals Unlimited.^[138] Der Fehler der Lebensdauern beträgt ca. 5 %. Messungen bei tiefen Temperaturen wurden in dem Kryostaten CCC1204 (Oxford Instruments) unter Kühlung mit flüssigem Helium durchgeführt.

Die Photolumineszenzquantenausbeuten Φ_{PL} wurden von Dr. E. Birckner an der Universität Jena mit einer modifizierten, ursprünglich von Pålsson et al. entwickelten Methode^[139] bestimmt. Dazu wurde zunächst mit einem Fluorimeter das Lumineszenzspektrum unter Anregung mit 355 nm einer 2 mm dicken Glasprobe in einer Ulbrichtkugel aufgenommen, die im

Strahlengang des Spektrometers derart platziert wurde, dass das Anregungslicht vollständig auf die Probe geleitet wurde und das Lumineszenzlicht optimal auf den Detektor treffen konnte. Anschließend wurde das Streulicht bei 355 nm mit demselben Aufbau mit und ohne Probe gemessen. Die Differenz dieser beiden Messungen entspricht der von der Probe absorbierten Photonenzahl. Weil die Quantenausbeute definiert ist als das Verhältnis aus emittierten und absorbierten Photonen, kann Φ_{PL} direkt aus dem Quotienten der integrierten PL-Intensität und der Differenz der gestreuten Photonen mit und ohne Probe erhalten werden:

$$\Phi_{PL} = \frac{\int_{365\text{ nm}}^{700\text{ nm}} I_{PL}(\lambda) d\lambda}{\int I_{ohne\ Probe}(355\text{ nm}) d\lambda - \int I_{mit\ Probe}(355\text{ nm}) d\lambda}. \quad (4.1)$$

Die gemessenen Spektren wurden hinsichtlich der Detektorempfindlichkeit und der Transmission der Ulbrichtkugel korrigiert.

4.2.2 Mehrphotonen-Lumineszenzspektroskopie

Die Untersuchungen zur Mehrphotonen-Lumineszenz wurden in den Laboren von Prof. Dr. Wöste und Prof. Dr. Schwentner im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt. Der experimentelle Aufbau für die Mehrphotonen-Laserrastermikroskopie bestand aus einem Leica TX Konfokalmikroskop. Als Anregungsquelle wurde ein Titan:Saphir-Laser, der mit einer Frequenz von 84 MHz betrieben wird, verwendet. Zur Verringerung der zeitlichen positiven Dispersion der Laserpulse ist durch Vierfachprismenanordnung ein dispersives Element mit negativer Dispersion in die Kavität integriert worden. Mit dem Nahinfrarot-Objektiv XLUMPlan FI (20x, NA=0,95 (Wasser)) war es möglich, 60 fs-Pulse mit der Zentralwellenlänge 795 nm in der fokalen Ebene des Mikroskops zu erzeugen. Die emittierten Photonen wurden mit demselben Objektiv eingesammelt. Das Anregungslicht wurde vom Lumineszenzlicht durch einen dichroitischen Spiegel in Kombination mit Langpassfiltern abgetrennt. Zweidimensionale Abbildungen der lumineszierenden Proben wurden mit einem zweiachsig drehbaren Raster Spiegel aufgezeichnet. Die Lumineszenzphotonen sind mit einem Photomultiplier detektiert worden, um 8-Bit-Graustufenbilder zu erhalten.

Zur Messung mehrphotonisch induzierter Lumineszenzspektren fand der Clark CPA 2001 Titan:Saphir-Laser Verwendung, der 130-fs-Pulse bei einer Zentralwellenlänge von 775 nm und einer Frequenz von 1 kHz produziert. Die Proben wurden auf der beschichteten Seite in einem Einfallswinkel von 40° mit einer Pulsenergie von 100 μJ bestrahlt. Der Laserstrahl wurde schwach auf die Probe fokussiert um eine maximale Intensität von ca. 2,5 GW cm^{-2} an der Probe zu erhalten. Die emittierten Lumineszenzphotonen wurden auf

der gegenüberliegenden Seite der Anregung und senkrecht zur Probenoberfläche mit einer Linse eingesammelt und auf dem Eingangsspalt (Spaltgröße: $500\ \mu\text{m}$) des Gittermonochromators abgebildet. Das Anregungslicht wurde durch zwei Linos Calflex X Bandpassfilter (Bandpass: 400-700 nm) oder durch den Kurzpassfilter BG 39 (Schott; Dicke: 2 mm, Transmission $\leq 0,01$ für $\lambda \geq 700\ \text{nm}$) geblockt. Die Lumineszenz wurde mit einer Flüssigstickstoffgekühlten CCD-Kamera detektiert. Die Integrationszeit betrug jeweils 5 s. Hochaufgelöste Lumineszenzspektren wurden durch Kombination von Daten aufgenommen, die mit zwei Monochromatorstellungen aufgenommen worden sind. Die Öffnung des Eingangsspalts betrug $100\ \mu\text{m}$. Auf diese Weise konnten Spektren im gesamten sichtbaren Bereich zwischen 360 und 720 nm mit einer Auflösung von ca. 0,5 nm aufgezeichnet werden. Die Kalibration des Monochromators erfolgte mit einer Quecksilberkalibrationslampe. Die erhaltenen Spektren wurden hinsichtlich Filtertransmission und spektraler Detektorempfindlichkeit korrigiert. Desweiteren erfolgte eine Untergrundkorrektur. Für die Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit wurde die Laserintensität durch einen Graukeil sukzessive abgeschwächt und das Laserspektrum mit dem Glasfaserspektrometer SD2000 (Ocean Optics) aufgenommen. Die Laserintensität ergab sich aus der Integration der Spektren. Die beschriebenen Messungen erfolgten alle bei Raumtemperatur.

4.3 Ramanspektroskopie

4.3.1 Grundlagen

Der Ramaneffekt wurde 1923 von A. Smekal vorhergesagt und 1928 von dem indischen Physiker C. V. Raman experimentell entdeckt. Ramanstreuung entsteht bei der Wechselwirkung monochromatischer Strahlung (meistens Laserstrahlung) mit einem Molekül, welches polarisierbar ist und dadurch zu Schwingungen angeregt werden kann. Klassisch wird der Raman-Effekt dahingehend interpretiert, dass das elektrische Feld \mathbf{E} des Anregungslichts ein Dipolmoment \mathbf{p} in einem Molekül mit der Polarisierbarkeit α induziert:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}. \quad (4.2)$$

Bei elastischer Streuung (Rayleigh-Streuung) hat das gestreute Licht dieselbe Frequenz wie die Anregungsstrahlung. Ein geringer Teil ($10^{-6}\ \%$) wird jedoch auch inelastisch gestreut. Die Frequenz inelastisch gestreuten Lichts hängt vom Schwingungszustand des Moleküls vor der Anregung statt. Befindet sich dieses im Grundzustand, so kann das Molekül einen Teil der Anregungsenergie absorbieren und dadurch in einen höheren Schwingungszustand angeregt

werden (Stokes-Streuung). Die Frequenz des gestreuten Lichts ist daher etwas kleiner als die der Ausgangsstrahlung. Ein geringer Teil der Moleküle ist jedoch auch bei Raumtemperatur bereits schwingungsangeregt. Wechselwirkung mit Licht kann zur Abregung in den Grundzustand führen (Anti-Stokes-Streuung). Die Frequenz der gestreuten Strahlung ist um denselben Betrag wie bei der entsprechenden Stokes-Streuung erhöht. Weil sich jedoch bei Raumtemperatur die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand befinden, ist die Intensität der Stokes-Streuung deutlich intensiver als die der Anti-Stokes-Streuung. Bei der Messung von Ramanspektren wird meistens der Frequenzunterschied in Wellenzahlen relativ zur Anregungsfrequenz, der sogenannten Raman-Verschiebung (*Raman shift*), angegeben. Die Ramanspektroskopie liefert daher ähnlich der IR-Spektroskopie Aussagen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen. Aufgrund der geringen Ramanstreuquerschnitte werden jedoch hohe Konzentrationen und intensive Lichtquellen (und daher meistens Laserstrahlung) zur Anregung benötigt. Die Anregung der Ramanstreuung in der Nähe von nanostrukturierten Edelmetallen kann jedoch zu einer signifikanten Verstärkung des Raman-Signals um mehrere Größenordnungen führen. Dieser sogenannte SERS-Effekt wurde bereits im Kapitel 3.1.5 unter der Überschrift „Nahfeldverstärkung“ diskutiert.

4.3.2 Raman-Spektrometer

Die Messung von Ramanspektren wurde von Frau Dr. Janina Kneipp in der Abteilung I der BAM durchgeführt. Verwendet wurde das Raman-Spektrometer LabRam HR (Horiba Jobin-Yvon, Bensheim), ausgestattet mit einer LN₂-gekühlten CCD-Kamera (Horiba) und gekoppelt an ein Mikroskop (Olympus). Angeregt wurde mit der 633 nm Linie eines Helium-Neon-Lasers. Die Laserleistung betrug auf der Probe ca. 1,8 mW. Anregungs- und gestreutes Ramanlicht wurde mit einem 60x Wasserimmersionsobjektiv auf die Probe geleitet bzw. eingesammelt. Die Größe des Spots betrug ca. 1,6 μm . Das von der Probe gestreute Licht wurde mit einem Einfachmonochromator (Gitter 300 gr/mm, ausgestattet mit Notch-Filtern) spektral aufgelöst auf die CCD-Kamera gelenkt. Die Kalibration erfolgte durch Messung eines Silicium-Ramanspektrums. Das Mikroskop ist ausgestattet mit einem computergesteuerten x,y-Tisch, der ein Abrastern der Probe ermöglicht.

Die Aufnahme der Daten erfolgte mit der Software LabSpec (Horiba). Die Aufnahmezeit je Spektrum betrug 1 s. Für die Ramanscans wurden Raster bestehend aus rechteckigen Punkten im Abstand von 1 μm gemessen. Die Daten wurden mit einer hauseigenen, MatLab-basierten Software ausgewertet. Zur Darstellung der zweidimensionalen Scans (chemische Kartierung)

wurde die Intensität definierter Banden oder Spektralbereiche als Funktion der Ortskoordinaten aufgetragen.

4.4 Elektronen-Paramagnetische-Resonanzspektroskopie (EPR)

4.4.1 Grundlagen

Die Grundlage der EPR-Spektroskopie (oder Elektronenspinresonanzspektroskopie, ESR) ist das magnetische Moment des Elektrons bzw. der Elektronenspin. Bereits 1896 entdeckte Zeeman die Aufspaltung der Linien optischer Spektren in einem magnetischen Feld. Dieses als normaler Zeeman-Effekt bezeichnete Phänomen konnte später durch das Bahndrehmoment der Elektronen erklärt werden. Allerdings wurden wenig später auch kompliziertere, sogenannte anomale Zeeman-Aufspaltungen beobachtet, die erst mit Hilfe des Stern-Gerlach-Experimentes 1920 und der Interpretation von Goudsmit und Uhlenbeck 1925 durch die Einführung der Spinquantenzahl des Elektrons gedeutet werden konnten. Demnach kann ein Elektron nur die Spinquantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$ annehmen. Aus heutiger Sicht wird der Elektronenspin im Gegensatz zu der frühen Deutung von Uhlenbeck nicht mehr durch die Drehung des Elektrons um die eigene Achse, sondern als quantenmechanischer Drehimpuls definiert, für den es keine klassische Entsprechung gibt.^[140;141]

Der Elektronenspin (bzw. Drehimpuls) \vec{s} ist mit einem magnetischen Moment $\vec{\mu}_{spin}$ durch die Proportionalitätskonstante γ verknüpft:

$$\vec{\mu}_{spin} = \gamma \vec{s}, \quad (4.3)$$

wobei γ als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet wird. Die Eigenwerte des Spinoperators \hat{s} sind halbzahlige Vielfache des Planck'schen Wirkungsquantums \hbar . Das Produkt $\gamma\hbar$ ist gegeben durch die Gleichung

$$\gamma\hbar = -g\mu_B. \quad (4.4)$$

μ_B ist das Bohr'sche Magneton und g wird als g -Faktor bezeichnet, der experimentell bestimmt werden muss. Für ein freies Elektron beträgt dieser Wert $g_e = 2,002319315$. Während bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes die Energie E des Elektrons unabhängig von der Spinquantenzahl m_s ist, führt die Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes H zu einem Elektronenspin-abhängigen Energieterm:

$$E = m_s g_e \mu_B B_0. \quad (4.5)$$

Das äußere Magnetfeld H_0 verursacht in einer Substanz die magnetische Induktion B_0 . Dieses wird durch die Gleichung

$$\mathbf{B} = (1 + \chi_m)\mu_0\mathbf{H} \quad (4.6)$$

ausgedrückt, wobei χ_m als magnetische Suszeptibilität bezeichnet wird. Unterschieden wird dabei zwischen diamagnetischen ($\chi_m < 0$) und paramagnetischen Substanzen ($\chi_m > 0$). Heben sich die Elektronenspins nicht durch Spinpaarung auf, d.h. besitzt die Probe ungepaarte Elektronen, so ist die Probe paramagnetisch und ein EPR-Signal kann detektiert werden. Paramagnetika werden in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen und die paramagnetische Suszeptibilität ist meist indirekt proportional zur Temperatur (Curie'sches Gesetz), weshalb die Messungen möglichst bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden (Flüssigstickstoff: ca. 77 K, Flüssighelium: ca. 4 K).

Das Prinzip der EPR-Spektroskopie beruht auf der Messung der Energiedifferenz zwischen zwei Elektronenspinzuständen mit $\Delta m_s = 1$. Durch die Anregung der in einem Magnetfeld befindlichen Probe mit einem elektromagnetischen Wechselfeld kommt es bei der „passenden“ Frequenz zur Resonanzabsorption, die mit einer entsprechenden Apparatur nachgewiesen werden kann. Diese Resonanzfrequenz ist jedoch nicht nur vom Magnetfeld, sondern auch von der chemischen Umgebung des Elektrons abhängig. Zum einen führt die Kopplung zwischen Spin- und Bahndrehmoment zu einer Änderung des g-Faktors im Vergleich zu dem des freien Elektrons. Zum anderen wechselwirkt der Elektronenspin mit den übrigen magnetischen Momenten der Probe, die durch Elektronen- oder auch Kernspins verursacht werden. Darüber hinaus kann der angeregte Elektronenspin die Energie an das Atomgitter abgeben und deshalb in Abhängigkeit von diesem relaxieren. Auf der Basis dieser Wechselwirkungen können demnach aus der gemessenen Resonanzfrequenz Informationen über die Struktur und auch über die Dynamik einer Probe gewonnen werden.^[141]

4.4.2 EPR-Parameter

Mit der Gleichung 4.5 wurde die Wechselwirkungsenergie zwischen einem *freien* Elektron und dem äußeren Magnetfeld beschrieben. Im Allgemeinen ist der g-Faktor jedoch von der Bindungssituation des Elektrons abhängig. Diese Elektron-Zeeman-Wechselwirkung wird durch den Spin-Hamiltonoperator \hat{H}_{EZ} in tensorieller Darstellung wie folgt ausgedrückt:

$$\hat{H}_{EZ} = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S}. \quad (4.7)$$

Die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen zwei magnetischen Dipolen k und j kann durch den folgenden Spin-Hamiltonoperator beschrieben werden:

$$\hat{H}_{DD} = \frac{\mu_0}{2h} g_j g_k \mu_B^2 \left(\frac{\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right), \quad (4.8)$$

wobei r_{jk} den Abstand zwischen den Dipolen j und k und \mathbf{r}_{jk} den Abstandsvektor beschreibt. In tensorieller Form kann man Gleichung 4.8 unter Einführung eines Gruppenspins $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ auch kompakter schreiben als:

$$\hat{H}_{DD} = \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S} = 2\mathbf{S}_1 \mathbf{D} \mathbf{S}_2. \quad (4.9)$$

Existiert zwischen zwei Spezies eine schwach bindende Wechselwirkung, so dass die wechselwirkenden Elektronenspins im gleichen Orbital nicht strikt antiparallel ausgerichtet sind, besteht eine Austauschwechselwirkung J zwischen diesen. Der Hamilton-Operator beträgt für diesen Fall

$$\hat{H}_{exch} = -2J\mathbf{S}_j\mathbf{S}_k. \quad (4.10)$$

Neben den bisher beschriebenen Wechselwirkungen zwischen den Elektronenspins wechselwirken in völliger Analogie auch die Kernspins mit dem Elektronenspin. Dieser Effekt wird als Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet. Der dipolare Anteil der Kopplung mit mehreren Kernspins I_k kann demnach wie folgt geschrieben werden:

$$\hat{H}_{hfi,DD} = \sum_k \mathbf{S} \mathbf{T}_k \mathbf{I}_k. \quad (4.11)$$

In Lösungen wird zwar dieser dipolare Anteil der Hyperfeinwechselwirkung durch die Brown'sche Molekularbewegung ausgemittelt, dennoch gibt es im Fall der kugelsymmetrischen s-Orbitale eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kern. Dieser sogenannte Fermi-Kontaktanteil ist daher isotrop und wird durch den folgenden Ausdruck berücksichtigt:

$$\hat{H}_{hfi,iso} = \sum_k a_{iso,k} \mathbf{S} \mathbf{I}_k. \quad (4.12)$$

Beide Anteile der Hyperfeinwechselwirkung können in einem Term zusammengefasst werden:

$$\hat{H}_{hfi} = \sum_k \mathbf{S} \mathbf{A}_k \mathbf{I}_k, \quad (4.13)$$

mit

$$\mathbf{A}_k = \mathbf{T}_k + a_{iso,k} \mathbf{1}, \quad (4.14)$$

wobei $\mathbf{1}$ die Einheitsmatrix beschreibt.

In einem Festkörper müssen auch noch die Wechselwirkungen der Kernspins berücksichtigt werden. Die Kern-Zeeman-Wechselwirkung kann durch den Ausdruck

$$\hat{H}_{NZ} = - \sum_k \gamma_k \mathbf{B} \mathbf{I}_k \quad (4.15)$$

dargestellt werden.

Kernspins $I_k > 1/2$ besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment P , welches mit dem elektrischen Feldgradienten am Kern wechselwirkt und durch die Gleichung

$$\hat{H}_{NQ} = \sum_{I_k > 1/2} \mathbf{I}_k \mathbf{P}_k \mathbf{I}_k \quad (4.16)$$

in tensorieller Form beschrieben werden kann.

Der Spin-Hamiltonoperator unter Berücksichtigung aller relevanten Beiträge für einen Elektronenspin S , der mit n Kernspins I_k koppelt und auch als Abragam-Pryce-Spin-Hamiltonian bezeichnet wird, kann daher wie folgt zusammengefasst werden:

$$\hat{H}_{AP} = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S} + \sum_k \mathbf{S} \mathbf{A}_k \mathbf{I}_k - \sum_k \gamma_k \mathbf{B} \mathbf{I}_k + \sum_{I_k > 1/2} \mathbf{I}_k \mathbf{P}_k \mathbf{I}_k. \quad (4.17)$$

Im Fall koppelter Elektronenspins muss zudem die durch Gleichung 4.10 beschriebene Austauschwechselwirkung berücksichtigt werden.^[141]

4.4.3 EPR-Spektrometer

Die EPR-Spektren dieser Arbeit wurden mit dem X-Band-Spektrometer ERS 300 (ZWG/Magnettech Berlin/Adlershof, Germany) in den Laboren des Arbeitskreises von Prof. Dr. Stößer am Institut für Chemie aufgezeichnet. Die Messungen in Flüssigstickstoff wurden in einem Quarzdewar durchgeführt, die Messungen in Flüssighelium in einem Kryostaten. Die g -Faktoren wurden relativ zur jeweils mitgemessenen Cr^3/MgO -Referenz ($g = 1,9796$) berechnet.

Bei einem EPR-spektroskopischen Experiment wird aus technischen Gründen die Absorption als Funktion der magnetischen Induktion bei konstanter Frequenz des elektromagnetischen Wechselfeldes aufgezeichnet. Historisch bedingt wird meistens im sogenannten X-Band bei einer Frequenz von 9-10 GHz gemessen, so auch im Rahmen dieser Arbeit. Alternativ werden heute auch u.a. Experimente im sogenannten W-Band bei ca. 95 GHz durchgeführt.

Das in dieser Arbeit verwendete CW-EPR-Spektrometer funktioniert nach dem Prinzip einer Reflektionskavität, einem Hohlraum in der Größenordnung der Wellenlänge des eingestrahlten Wechselfeldes. Die wichtigsten Bauteile

des Spektrometers sind in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Für das X-Band beträgt die Wellenlänge und damit die Größe des Hohlraums ca. 3 cm. Wird das Wechselfeld der passenden Frequenz in diesen Resonator eingekoppelt, bildet sich eine stehende Welle aus und das Feld wird überhöht. Weil reale Resonatoren immer geringe Mikrowellenverluste aufweisen, wird ein Teil der Mikrowelle absorbiert und dem Resonator lässt sich eine Impedanz zuordnen. Mit einem Kopplungselement wird diese mit der Impedanz in der Zuleitung abgeglichen, so dass kein Energieaustausch zwischen der Mikrowellenquelle und dem Resonator stattfindet (kritische Kopplung). Befindet sich nun eine Probe in der Kavität und das Magnetfeld wird derart verändert, dass die Frequenz der Mikrowellenstrahlung mit dem Elektronenspinübergang in Resonanz gerät, wird ein zusätzlicher Teil der Mikrowelle absorbiert und die Impedanz des Resonators erhöht. Dadurch ist die Schaltung nicht mehr abgeglichen und es kommt zu einer Reflektion von Mikrowellenstrahlung am Resonator, die als Signal detektiert werden muss.

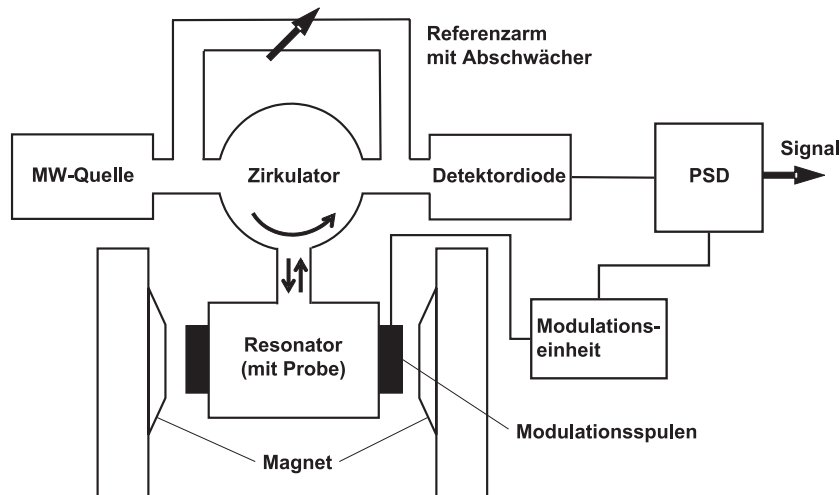


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines CW-EPR-Spektrometers.

Zur Erhöhung der Messempfindlichkeit wird die reflektierte vom Resonator kommende Welle von der zum Resonator laufenden Welle durch einen Zirkulator abgetrennt und zum Detektor geleitet. Dies ist aufgrund der definierten Laufrichtung von Mikrowellen möglich. Das Signal wird mit einer Mikrowellendiode detektiert. Zur Rauschminderung wird das Magnetfeld mit einer Frequenz von typischerweise 100 KHz moduliert. Das Rauschen mit anderer Frequenz kann daher durch eine phasenempfindliche Detektion ausgeschlossen werden.

Die Modulation des Magnetfeldes hat zur Folge, dass bei der Aufzeichnung des Spektrums die Signaländerung mit der Feldänderung und somit die erste

Ableitung der feldabhängigen Absorption beobachtet wird. Um die Absorption mit maximaler Empfindlichkeit aber ohne Verfälschung der Signalf orm zu detektieren, muss zudem die Modulationsamplitude der Linienbreite angepasst werden (Die Modulationsamplitude sollte nicht größer als ca. $1/5$ der Linienbreite sein).

Weil der lineare Messbereich der Detektordiode nicht beim Nullsignal, sondern in der Nähe des sogenannten Arbeitspunktes liegt, erhält diese über einen Referenzarm von der Mikrowellenquelle ein konstantes Grundsignal, welches über einen Abschwächer derart eingestellt wird, dass die Diode einen ihrem Arbeitspunkt entsprechenden Strom abgibt.

Das detektierte Signal wird schließlich verstärkt, die immer noch modulierte Komponente mit einem phasensensitiven Detektor (PSD) gemessen, die resultierende Gleichspannung mit einem Analog-Digital-Wandler (*analog-digital converter*, ADC) digitalisiert und mit einem PC ausgewertet.

4.5 Elektronenmikroskopie

4.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Trotz der bis heute großen Bedeutung der Lichtmikroskopie ist ihre Anwendung auf sehr kleine, atomare Strukturen unmöglich, weil ihr Auflösungsvermögen δ aufgrund des Abbe'schen Beugungslimits nach der Gleichung

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{n \sin \beta} = \frac{0,61\lambda}{NA} \quad (4.18)$$

beschränkt ist. λ ist in diesem Fall die Wellenlänge des Lichts, n der Brechungsindex der Objektivlinse und β der halbe Öffnungswinkel des Objektivs, wobei der Nenner auch als numerische Apertur NA des Objektivs zusammengefasst werden kann. Die Elektronenmikroskopie wurde deshalb entwickelt, weil Elektronen mit einer kinetischen Energie E (in eV) eine viel kleinere de Broglie-Wellenlänge λ (in nm) als Licht aufweisen können,

$$\lambda \approx \frac{1,22}{E^{1/2}}, \quad (4.19)$$

und daher bei kinetischen Energien von mehreren tausend Elektronenvolt das Auflösungsvermögen theoretisch unterhalb des Durchmessers eines Atoms liegen kann.^[142;143]

Als erstes war es Ernst Ruska und Max Knoll in den 1930er Jahren möglich, mit Hilfe elektromagnetischer Linsen Elektronenstrahlen zu fokussieren und daher ein Elektronenmikroskop zu entwickeln, welches bereits 1939 von Siemens und Halske kommerziell vertrieben wurde.^[142;144]

Kontrastentstehung

Treffen die beschleunigten Primärelektronen auf eine Probe, so können sie auf unterschiedlichste Weise mit den Atomen wechselwirken. Unter der Voraussetzung, dass das Material sehr dünn und somit elektronenstrahltransparent ist, können die Primärelektronen die Probe durchdringen und vorwärtsgestreut (d.h. in Strahlrichtung) werden (Abbildung 4.2). Diese Vorwärtsstreuung verursacht größtenteils das Signal in einem TEM-Experiment. Bei einer elastischen kohärenten Vorwärtsstreuung wechselwirken die Elektronen mit den positivgeladenen Atomkernen und werden in einem relativ kleinen Winkel ($1-10^\circ$) abgelenkt. Diese Art der Streuung tritt hauptsächlich an dünnen, kristallinen Proben auf. Bei größeren Winkeln ($> 10^\circ$) ist der elastische Streuprozess meist inkohärent. Aus inelastischen Streuprozessen, die durch Streuung an Elektronen der Probe charakterisiert sind und immer inkohärent verlaufen, resultieren dagegen sehr kleine Streuwinkel ($< 1^\circ$).

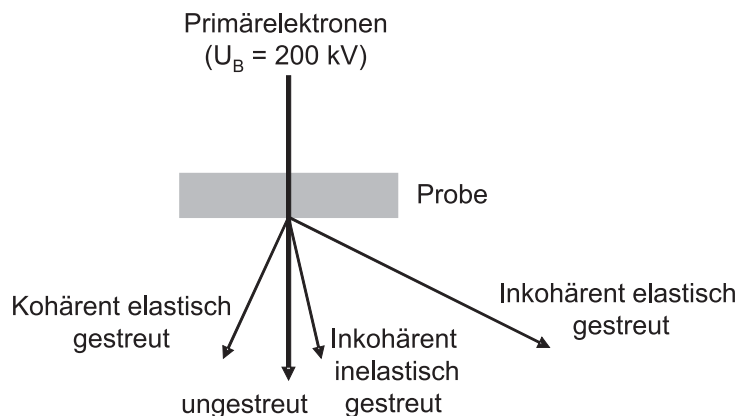


Abbildung 4.2: Vorwärtsstreuungsprozesse der Primärelektronen an einer elektronenstrahltransparenten Probe, die beim TEM zur Bildgebung genutzt werden.

Auf der Grundlage dieser Streuprozesse kann man die Kontrastentstehung mit TEM verstehen. So wird der sogenannte Amplitudenkontrast durch die inkohärente Streuung von Elektronen bei großen Winkeln verursacht, die durch die Objektivblende von der Detektion ausgeschlossen werden. Hierbei wird unterschieden zwischen dem Streuabsorptions- und dem Beugungskontrast, die beide gleichzeitig zur Kontrastentstehung beitragen können. Der *Streuabsorptionskontrast* ist abhängig von der Ordnungszahl des untersuchten Elements, der Probendicke sowie der Probendichte. Die Ordnungszahl beeinflusst den Streuwinkel, d.h. je höher die Ordnungszahl, desto größer der Streuwinkel. Eine steigende Probendicke und/oder -dichte erhöht dagegen

die Zahl der gestreuten Elektronen. Diese Effekte verursachen daher insgesamt eine Verringerung der detektierten Elektronenstrahlintensität und eine Variation dieser innerhalb der untersuchten Probe führt zur Kontrastentstehung im TEM-Bild. Der *Beugungskontrast* tritt in kristallinen Spezies auf. In Analogie zur Röntgenbeugung können auch Elektronen an den Netzebenen kristalliner Proben nach dem Bragg'schen Gesetz gebeugt werden und konstruktiv interferieren:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4.20)$$

wobei n der Beugungsordnung, d dem Netzebenenabstand und θ dem Beugungswinkel entspricht. Ein perfekter Kristall würde in einer TEM-Aufnahme zu keinem Kontrast führen, da alle Elektronen in gleicher Weise am Gitter gebeugt werden. Liegen jedoch Kristallfehler wie Punktdefekte, Versetzungen oder Korngrenzen vor, so ändern sich die Parameter im Bragg'schen Gesetz und die unterschiedliche Beugung der Elektronen an diesen Stellen führt zum Beugungskontrast.

Prinzipieller Aufbau eines TEM

Zur Untersuchung der in dieser Arbeit vorgestellten Proben, wurde das TEM Philips CM 200 LaB₆ im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (Arbeitskreis Prof. Dr. Schlögl) verwendet. Der prinzipielle Aufbau eines TEM und somit auch des hier verwendeten soll in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Ein TEM arbeitet prinzipiell wie ein Lichtmikroskop, so dass Ähnlichkeiten im Aufbau existieren. Im Unterschied zu diesem wird der Elektronenstrahl jedoch durch Magnet- statt mit Glaslinsen gebündelt und durch das Mikroskop geleitet.

Als Elektronenquelle fungiert eine Glühkathode aus Wolframdraht oder LaB₆ oder alternativ eine Feldemissionskathode. Die emittierten Elektronen werden durch den sogenannten Wehneltzylinder, an dem ein leicht negatives Potential anliegt, gebündelt und in Richtung Anode beschleunigt. Die Beschleunigungsspannung U_B lag bei dem in dieser Arbeit verwendeten Mikroskop bei 200 kV, so dass die kinetische Energie der Elektronen schließlich 200 keV betrug. Weil der Querschnitt des Strahlenschnittpunktes (*crossover*) bei einer Glühkathode meist etliche Mikrometer beträgt, wird er mit einer ersten Kondensorlinse (C1) um mindestens eine Größenordnung verkleinert abgebildet (Abbildung 4.3). Um einen parallelen Elektronenstrahl zu gewährleisten, wird mit einer zweiten Kondensorlinse (C2) ein leicht unterfokussiertes Abbild des C1 Strahlenschnittpunktes erzeugt. Der Strahl trifft dennoch nahezu parallel auf die Probe, weil der resultierende Konvergenzwinkel α weniger als 10^{-4} rad ($0,0057^\circ$) beträgt (Abbildung 4.3). Zur Verringerung der Strahlintensität, Verbesserung der Kohärenz und um eine noch höhere

Parallelität zu erreichen, wird der Strahl meist insbesondere bei kleineren Vergrößerungen durch eine Blende eingeeengt bevor er auf die Probe trifft. Dabei gilt, je paralleler der Strahl, desto größer der Kontrast. Soll der zu untersuchende Probenbereich verkleinert und die Intensität des Strahls erhöht werden, muss mit Hilfe der Linse C2 der Strahl etwas stärker fokussiert und die Blende entfernt werden. Dies ist insbesondere dann nötig, wenn relativ dicke Proben mit geringer Transmission untersucht werden müssen.

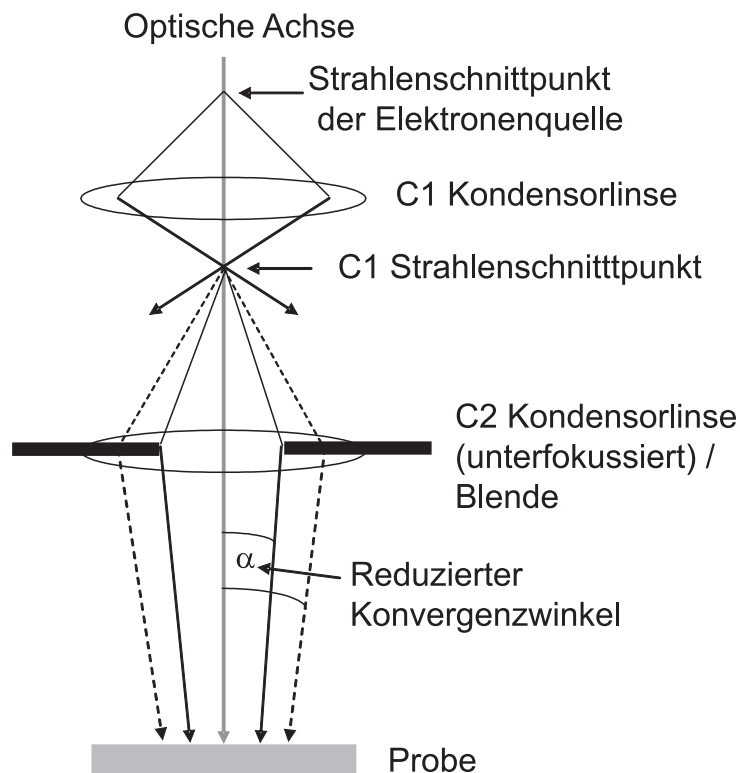


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Strahlengangs eines TEM zwischen der Elektronenquelle und der Probe.

Nachdem der Elektronenstrahl die Probe, welche lateral in der x- und y-Richtung bewegt und in der z-Richtung gekippt werden kann, in Wechselwirkung getreten ist und diese durchquert hat, wird er mit einer Objektivlinse fokussiert und erzeugt in der Bildebene das erste Zwischenbild und in der hinteren Brennebene das Beugungsbild (durch die Vereinigung aller im gleichen Winkel abgelenkten Elektronen) (Abbildung 4.4). Wird die folgende Zwischenlinse auf die Bildebene der Objektivlinse fokussiert, so erzeugt sie ein vergrößertes Bild (realer Raum) der Probe. Entsprechend resultiert aus der Fokussierung auf die Brennebene ein vergrößertes Beugungsbild (reziproker

Raum). Eine Projektionslinse vergrößert schließlich das Bild der Zwischenlinse. Diese Abbildung kann mit Hilfe eines Kathodolumineszenzschirms (z.B. aus ZnS) sichtbar gemacht werden. Heute wird dieses Bild meist mit einer CCD-Kamera aufgenommen, digitalisiert und schließlich gespeichert, während hierfür früher Negativfilme Verwendung fanden. Der Vorteil der TEM ist daher, dass nicht nur eine sehr hohe Auflösung bis in den Angströmbereich hinein möglich ist, sondern dass durch die Aufnahme von Beugungsbildern auch Aussagen über die Kristallinität und Orientierung einzelner Probenbereiche getroffen werden können. Die Grenze der Auflösung wird jedoch durch Abbildungsfehler insbesondere der Objektivlinse festgelegt. Desweiteren ist vor der Bildaufnahme eine sehr sorgfältige Optimierung des Strahlengangs notwendig. So müssen die C2 Blende zentriert auf der optischen Achse liegen sowie Abbildungsfehler wie die sphärische und chromatische Aberration und ein möglicher Astigmatismus korrigiert werden.

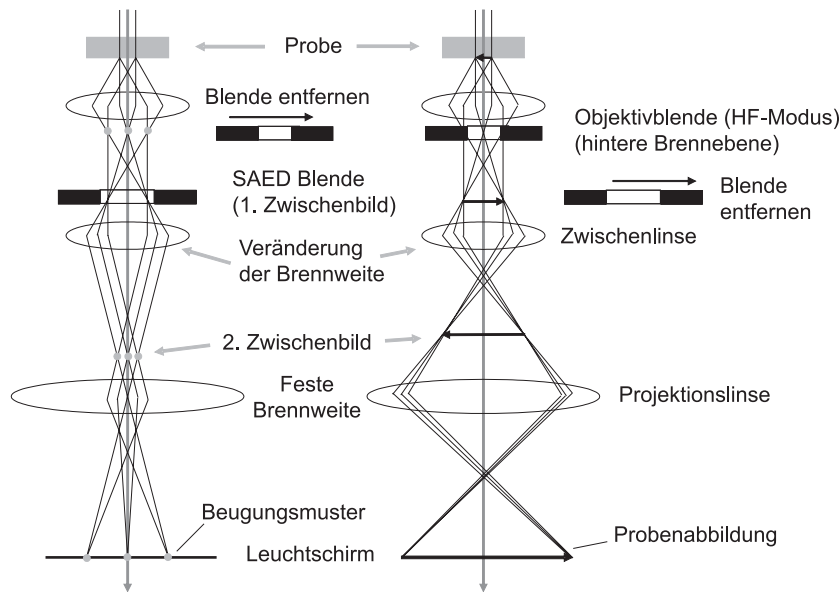


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Strahlengangs eines TEM zwischen der Probe und dem Leuchtschirm. a) Aufbau im Feinbereichsbeugungs (SAED)-Modus. b) Aufbau im bildgebenden Hellfeld (HF)-Modus.

Messmodi

Die Aufnahme von TEM-Bildern kann je nach Problemstellung mit unterschiedlichen Messmodi erfolgen. Meistens werden sogenannte Hellfeld-TEM-Bilder aufgenommen. Dies bedeutet, dass hinter der Objektivlinse eine zen-

trierte Objektivblende verwendet wird, deren Öffnung so groß ist, dass lediglich der ungebeugte bzw. ungestreute Primärstrahl durchtreten kann und daher ausschließlich für die Bildgebung genutzt wird (Abbildung 4.4b). Dadurch erscheinen Probenbereiche, die weder aufgrund unterschiedlicher Elementzusammensetzungen einen Streuabsorptionskontrast noch durch Kristallbaufehler einen Beugungskontrast aufweisen im Abbild hell und homogen ausgeleuchtet. Dunkel erscheinen dagegen die Bereiche, die diese Voraussetzungen zur Kontrastentstehung erfüllen und dadurch Elektronen unterschiedlich streuen und/oder beugen. In diesem Modus wurden auch die in dieser Arbeit erzeugten TEM-Bilder aufgenommen.

In einer Dunkelfeld-Abbildung lässt dagegen die Objektivblende nur in einem bestimmten Winkel (Reflex) gebeugte Elektronen durch. Dies wird dadurch erreicht, dass der Primärelektronenstrahl in diesem bestimmten Winkel auf die Probe trifft, während die Blende wie im Hellfeld-Modus angeordnet ist. Im Bild erscheinen dann nur die Bereiche hell, welche das Licht in diesem Winkel beugen und daher die gleiche Kristallstruktur und die gleiche Orientierung aufweisen, während der restliche Probenbereich dunkel bleibt.

Darüberhinaus können wie beschrieben auch Beugungsbilder aufgenommen werden, indem die Zwischenlinse auf die hintere Brennebene der Objektivlinse fokussiert wird. Bei der Feinbereichsbeugung (*selected area electron diffraction*, SAED) befindet sich die Feinbereichsblende in der Bildebene der Objektivlinse. Diese wird nun so angeordnet, dass der Elektronenstrahl ausschließlich aus dem Probenbereich durchgelassen wird, von dem ein Beugungsbild gewünscht wird.

Bei der sogenannten Beugung im konvergenten Strahl (*convergent beam electron diffraction*, CBED), die auch als Mikrobeugung bezeichnet werden kann, wird ein fokussierter Elektronenstrahl auf die Probe gelenkt. Dadurch ist es möglich, auch Beugungsbilder sehr kleiner, wenige Nanometer großer Probenbereiche zu erstellen.

Probenpräparation

Für die TEM-Untersuchungen wurden durch Herrn Klein am Fritz-Haber-Institut von den untersuchten beschichteten Gläsern elektronenstrahltransparente Querschnittspräparate angefertigt. Dazu wurde mit einer Diamantsäge zunächst ein 0,5 mm breiter Streifen senkrecht zur Schicht von den Proben abgetrennt und zwischen zwei Siliciumscheiben geklebt. Anschließend wurde die Probe mechanisch mit Diamant- und SiC-Schleifpapier auf 10 bis 20 μm weiter abgedünnt, so dass das Silicium bereits optisch transparent war. Das Objekt wurde anschließend auf eine Kupferlochblende (als Probenhalter) geklebt. Mit dem Ionenstrahl eines Präzisions-Ionenpoliersystems (PIPS) er-

folgte schließlich das doppelseitige Ätzen des Glases bis zur Perforation, so dass die Proben am Rand des geätzten Loches elektronenstrahltransparent waren.

4.5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie verwendet ähnlich der TEM einen Elektronenstrahl, um über die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe Bilder mit einer sehr hohen Auflösung zu erzeugen. Im Gegensatz zum TEM wird der Elektronenstrahl jedoch in einem bestimmten Muster über das Bild geführt (gerastert). Zudem dringen die Elektronen aufgrund der geringeren Beschleunigungsspannungen nicht so tief in die Probe ein und es werden rückgestreute Elektronen und Sekundärelektronen zur Bildgebung genutzt. Dadurch eignet sich REM sehr gut zur Analyse von Oberflächen. Nachdem Max Knoll 1935 eine Theorie zur REM aufstellte, konnte Manfred von Ardenne 1938 das erste funktionierende Gerät konstruieren. Kommerziell werden Rasterelektronenmikroskope seit 1964 vertrieben.^[145;146] Der Vorteil der REM ist die gegenüber der TEM weniger aufwändige Probenpräparation. Im Allgemeinen können die Proben meist ohne spezielle Präparation untersucht werden. Voraussetzungen sind eine Vakuum-Beständigkeit sowie im Idealfall eine elektrische Leitfähigkeit. Ist der letzte Punkt nicht erfüllt, so können die Proben mit Gold oder Kohlenstoff dünn beschichtet werden oder das Mikroskop muss eine sogenannte Ionendusche besitzen, die Aufladungserscheinungen der Probe während der Messung minimiert.

Kontrastentstehung

Dringen die Primärelektronen in die Oberfläche der Probe ein, so können sie auf unterschiedlichste Art mit den Atomen und Elektronen wechselwirken (Abbildung 4.5). Bei einem elastischen Streuprozess werden die Primärelektronen ohne Energieverlust zurückgestreut (*backscattered electrons*, BSE). Die Primärelektronen können bei einer Beschleunigungsspannung von 30 keV noch bis zu einer Eindringtiefe von 2 μm nachweisbar zurückgestreut werden, so dass die erzeugten Bilder eine relativ geringe Auflösung aufweisen. Der Rückstreuprozess ist überwiegend von der Ordnungszahl und damit der chemischen Zusammensetzung der Probe abhängig (Materialkontrast). So streuen schwere Elemente intensiv und sind daher in der Abbildung als helle Bereiche wahrzunehmen.

Am häufigsten werden jedoch die Sekundärelektronen (SE) zur Bildgebung genutzt. Diese entstehen, wenn die Primärelektronen inelastisch gestreut werden und folglich Sekundärelektronen aus den Atomen herauslösen.

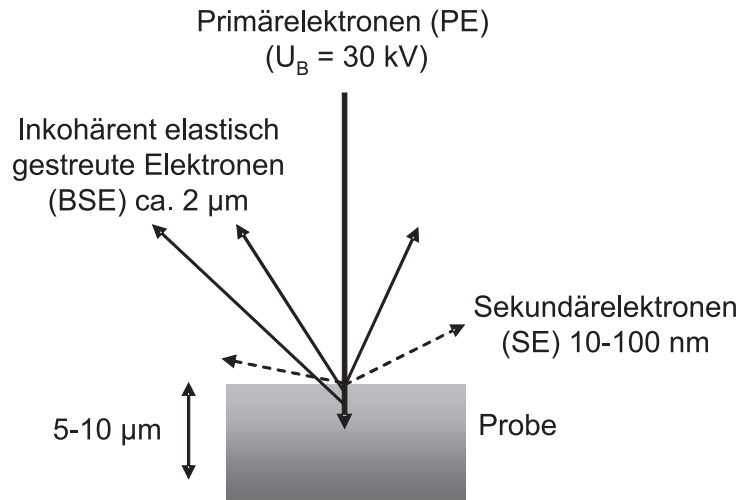


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Streuprozesse von Elektronen an einer Oberfläche, die beim REM zur Bildgebung genutzt werden.

Sie besitzen eine relativ geringe Energie von einigen eV und können daher sehr leicht in Richtung SE-Detektor beschleunigt und nachgewiesen werden. Aufgrund ihrer geringen Energie können sie jedoch nur in der Nähe der Oberfläche (10-100 nm) die Probe verlassen und bilden somit die Topographie des Objektes ab. Die Zahl austretender Sekundärelektronen ist zudem vom Einfallswinkel der Primärelektronen abhängig. So können an Kanten aufgrund der größeren Austrittsfläche mehr SE die Oberfläche verlassen als aus ebenen Bereichen.

Prinzipieller Aufbau eines REM

In Analogie zum TEM wird auch im REM der Elektronenstrahl durch eine Glühkathode aus Wolfram oder LaB_6 oder einer Feldemissionskathode erzeugt. Die in dieser Arbeit verwendeten Mikroskope Hitachi S-4800 (am Fritz-Haber-Institut) und Carl Zeiss Leo 1560 (am AZM/BESSY) sind mit einer Feldemissionskathode aus Wolfram ausgestattet. Eine schematische Darstellung eines REM ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Der Primärelektronenstrahl wird wie beim TEM zunächst in einem Wehnelt-Zylinder gebündelt und mit der gegenüberliegenden Anode durch die anliegende Spannung, die typischerweise zwischen 2 und 30 kV variabel einstellbar ist, in Richtung Probe beschleunigt. Anschließend wird der Strahl durch eine Kondensorlinse gebündelt und mit der Objektivlinse auf die Probe fokussiert. Mit Hilfe der magnetischen Ablenkspulen wird der Elektronenstrahl zeilenweise über die Oberfläche der Probe geführt (Abrastern). Gleichzeitig werden durch entspre-

chende Detektoren die rückgestreuten und Sekundärelektronen registriert, in Grauwertinformationen umgewandelt und das resultierende Bild der Probe auf einem Bildschirm dargestellt. Die Grenze der Auflösung ist durch die Größe des Fokus und Linsenfehler eingeschränkt. Die besten zur Zeit kommerziell erhältlichen Mikroskope erreichen eine maximale Vergrößerung von $10^6:1$.

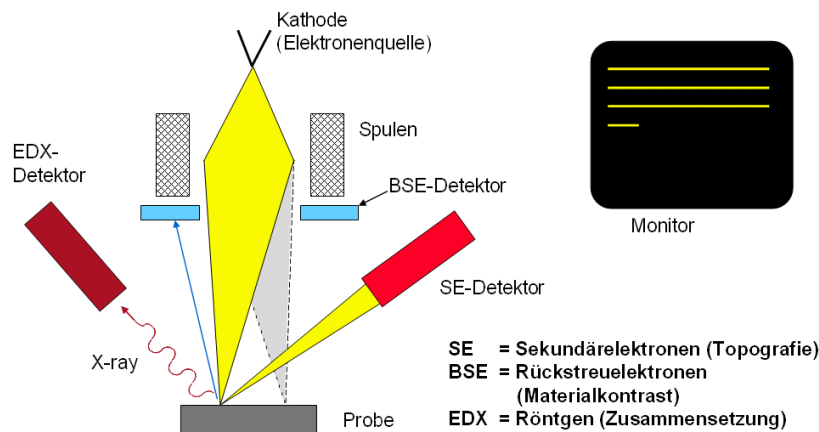


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise eines REM.

4.5.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Neben der Bildgebung ermöglichen moderne Elektronenmikroskope (sowohl TEM als auch REM) auch die Bestimmung der Elementzusammensetzung auf der Grundlage der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX). Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen können durch inelastische Streuung kernnahe Elektronen aus einem Atom geschlagen werden. Werden diese Lücken durch energiereiche Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt, so kann die Energiedifferenz in Form eines Röntgenphotons abgegeben werden. Die Energie dieser Photonen ist elementspezifisch. Daher können mit geeigneten EDX-Detektoren am Elektronenmikroskop diese Spektren aufgenommen werden, um die orts aufgelöste Elementzusammensetzung der Probe zu bestimmen.

4.6 Spektroskopie mit Synchrotronröntgenstrahlung

4.6.1 Synchrotronstrahlung

Zunächst sollen an dieser Stelle die Eigenschaften der Synchrotronquelle beschrieben werden. Ein Synchrotronring ist dadurch charakterisiert, dass Elektronen auf einer exakten Kreisbahn beschleunigt werden und daher permanent Strahlung („Synchrotronstrahlung“) emittieren.^[147] Im BESSY werden in einer Elektronenkanone Elektronen von einer Glühkathode aus bei einer Anodenspannung von 100 kV auf eine kinetische Energie von 100 keV in ein Hochvakuum beschleunigt. Eine zweite Beschleunigungsstufe findet im Mikrotron statt. Hierzu müssen die Elektronen einen Hochfrequenzlinearbeschleuniger insgesamt zehnmal durchqueren. Im Mikrotron werden die geladenen Teilchen durch starke und konstante Magnetfelder auf immer größer werdenden Bahnen gehalten bis sie eine kinetische Energie von 50 MeV erreicht haben. Die finale Beschleunigung auf 1,7 GeV erfolgt im Synchrotronbeschleuniger durch Wechselfelder einer Hohlraumresonators. Die Elektronen werden durch Magnetfelder auf den Bahnen innerhalb der Vakuumröhren gehalten, wobei das benötigte Magnetfeld synchron mit der kinetischen Energie der Elektronen ansteigt. Im BESSY wiederholt sich dieser Zyklus mit 10 Hz. Anschließend werden die Ladungsträger über einen Transferkanal in den Speicherring injiziert. Die maximale Stromstärke beträgt 0,4 A. Aufgrund von Kollisionen mit der Wand oder mit Gasteilchen kommt es zu einem sukzessiven Verlust an Elektronen und die Stromstärke im Speicherring nimmt mit der Zeit ab. Daher erfolgt routinemäßig alle 8 h eine Injektion.

Beschleunigte Ladungsträger emittieren permanent elektromagnetische Strahlung. Der Öffnungswinkel, unter dem die Synchrotronstrahlung abgegeben wird, hängt von der Geschwindigkeit der Elektronen v nach der folgenden Gleichung ab:

$$\Theta = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \quad (4.21)$$

Der durch die Abstrahlung des Synchrotronlichts auftretende Energieverlust wird durch vier im Speicherring verteilte Hohlraumresonatoren kompensiert. Dies wird durch die Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld mit einer Frequenz von 500 MHz erreicht. Aufgrund dieser Beschleunigung bewegen sich im Synchrotronring sogenannte Elektronenpakete oder *bunches*, so dass auch die Synchrotronstrahlung entsprechend gepulst ist. Die Pulsdauer beträgt 0,02 ns.

Zur Optimierung der Strahlungsintensität an den verschiedenen Strahl-

rohren der Nutzer befinden sich im Speicherring periodisch angeordnete Magnete, die sogenannten Wiggler und Undulatoren, welche den Elektronenstrahl auf eine schlangenförmige Bahn zwingen. Jeder dieser Bögen ermöglicht die Abstrahlung des Lichts nach vorn und in dieselbe Richtung, so dass eine Überlagerung der Intensitäten und somit eine Verstärkung der Synchrotronstrahlung resultiert. In den Undulatoren werden zusätzlich noch Interferenzeffekte zur Intensitätssteigerung genutzt. Die Synchrotronstrahlung verlässt über Strahlrohre den Speicherring und kann über Spiegel und Monochromatoren zu den einzelnen Experimentierstationen geleitet werden.

4.6.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie ist eine Methode der Röntgenspektroskopie. Durch Röntgenstrahlung (10-100 keV) kann ein gebundenes Elektron aus einer inneren Schale eines Atoms herausgeschlagen werden. Ein Elektron aus einer äußeren Schale kann das frei gewordene Energieniveau besetzen, wobei die dabei auftretende Energiedifferenz zwischen den Schalen in Form eines Röntgenphotons emittiert wird. Dieser Prozess wird als Röntgenfluoreszenz bezeichnet. Alternativ kann die Energie auch durch Ablösen eines Auger-Elektrons abgegeben werden. Die Röntgenfluoreszenz eignet sich sehr gut zur qualitativen und quantitativen Analyse, weil das Spektrum aus wenigen für jedes Element charakteristischen Linien besteht, deren Intensität proportional zum Gehalt (Konzentration multipliziert mit der Schichtdicke) des jeweiligen Elementes in der Probe ist. Die Linien können bestimmten Serien zugeordnet werden. Ein Ausschnitt aus dem Termschema ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die erlaubten Übergänge sind durch Auswahlregeln für die Änderung der Drehimpulsquantenzahl l und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl j gegeben. Demnach kann ein Übergang zwischen zwei Energieniveaus nur stattfinden, wenn sich die Drehimpulsquantenzahl um den Betrag $\Delta l = \pm 1$ und die Gesamtdrehimpulsquantenzahl um $\Delta j = 0, \pm 1$ ändert. Vergleicht man die Röntgenfluoreszenzspektren verschiedener Elemente, so stellt man fest, dass bei leichteren Elementen nur die K-Linien beobachtet werden. Die L- und M-Linien findet man erst ab Elementen, die schwerer als Neon bzw. Krypton sind. Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA bzw. *X-ray fluorescence analysis*, XRF) können Elemente ab der Ordnungszahl 23 (Vanadium) in komplexen Proben mit einer hohen Genauigkeit selbst bei sehr geringen Konzentrationen ($< 0,01\%$) bestimmt werden.^[148]

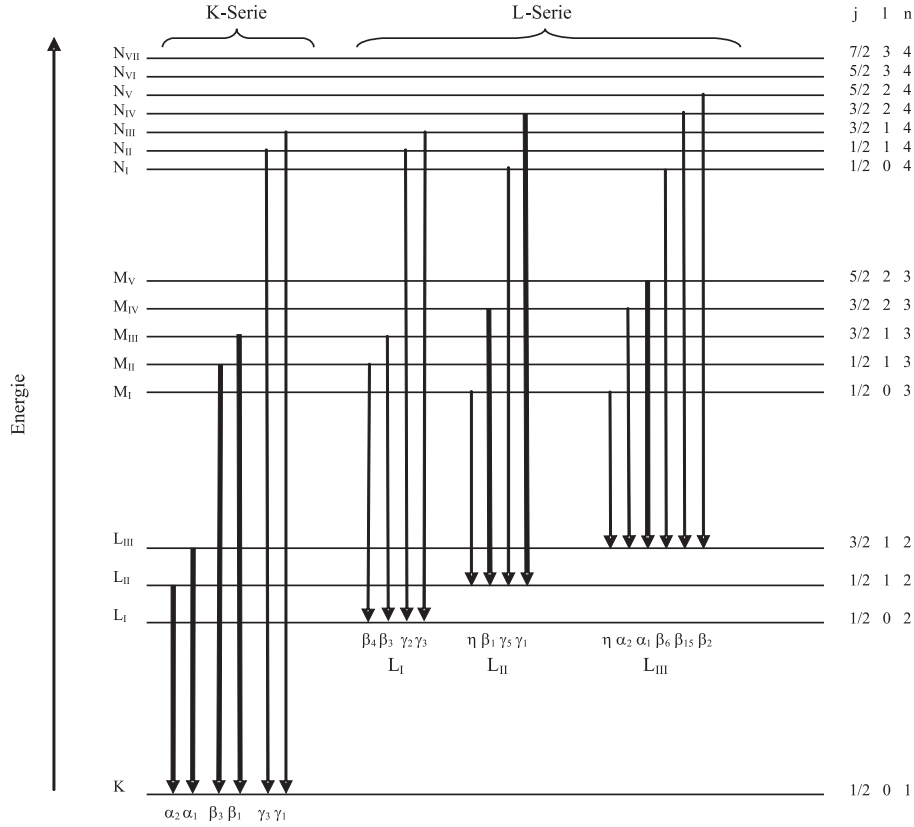


Abbildung 4.7: Ausschnitt aus dem Termschema mit den für Röntgenspektren charakteristischen Übergängen. Die intensivsten Übergänge sind durch dickere Pfeile gekennzeichnet.

4.6.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES)

Die Schwächung eines monochromatischen Röntgenstrahls mit der Energie E und der Intensität I_0 kann beim Durchqueren von Materie mit der Schichtdicke d nach dem Gesetz von Lambert-Beer beschrieben werden:

$$I(E) = I_0(E) \exp[-\mu(E)d]. \quad (4.22)$$

$\mu(E)$ wird als linearer Schwächungskoeffizient bezeichnet und nimmt mit steigender Energie ab.^[149] Als Massenschwächungskoeffizient wird das Verhältnis μ/ρ bezeichnet, wobei ρ die Dichte ist. Um das Absorptionsspektrum zu erhalten, wird dieser Koeffizient gegen die Energie aufgetragen. Der Unterschied zwischen Röntgenabsorptions- und Fluoreszenzspektren wird verständlich, wenn man bedenkt, dass bei Absorption von Röntgenstrahlung Elektronen aus kernnahen Energieniveaus (1s, 2s, etc.) in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermi-Energie angeregt werden, was einer Ablösung des

Elektrons vom Atom gleich kommt. Dieses verursacht einen abrupten Anstieg des Schwächungskoeffizienten, so dass anstelle der K- oder L-Linien die K-, L_I -, L_{II} - bzw. L_{III} -Absorptionskanten im Spektrum sichtbar werden. Oberhalb dieser Kante nimmt $\mu(E)$ zwar wieder ab, jedoch führen Folgeprozesse durch das Auffüllen der Elektronenlücke mit Elektronen aus höheren Schalen zu Oszillationen im Spektrum. Sowohl die Kantenlage als auch die Größe des Sprungs sind elementspezifisch, wobei mit steigender Ordnungszahl die Energie der Absorptionskante steigt und der Sprung geringer ausfällt.^[150] Die Lage der Absorptionskante wird weiterhin durch die Ladung und die chemische Umgebung des Absorbers bestimmt und kann somit zur Bestimmung von Oxidationszahlen verwendet werden.^[151] Der lineare Schwächungskoeffizient $\mu(E)$ setzt sich aus einem Absorptionsanteil aufgrund des photoelektrischen Effekts und einem Streuanteil zusammen. Dies wird durch die Einführung eines Absorptionskoeffizienten $\tau(E)$ und eines Streukoeffizienten $\sigma(E)$ beschrieben:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma(E). \quad (4.23)$$

$\tau(E)$ hängt von der Ordnungszahl Z des absorbierenden Atoms und der Wellenlänge λ des absorbierten Photons ab:

$$\tau(E) = C \cdot Z^m \cdot \lambda^n. \quad (4.24)$$

Die Parameter C , m und n sind von der Ordnungszahl sowie von der energetischen Lage der Absorptionskante abhängig.^[152] Das Phänomen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (*X-ray absorption fine structure*, XAFS) ist zwar seit 1920 bekannt,^[153;154] hat sich aber erst in den letzten Jahren in der qualitativen und quantitativen Analyse etabliert. Dies liegt insbesondere daran, dass für die so genannte XAFS-Spektroskopie intensive Röntgenstrahlung über einen weiten Energiebereich benötigt wird, welche erst mit der Synchrotronstrahlung in zufrieden stellendem Maße zur Verfügung steht.

Die Absorptionsfeinstruktur wird üblicherweise in zwei Bereiche unterteilt, den XANES- (*X-ray absorption near edge structure*) Bereich, der die Absorptionskante und den unmittelbar anschließenden Energiebereich umfasst,^[155] sowie den EXAFS- (*extended X-ray absorption fine structure*) Bereich, der den kantenfernen Teil einschließt.^[156] Diese Definition ist natürlich nicht sehr exakt. Bianconi hat deshalb vorgeschlagen, dass als Grenze zwischen den beiden Bereichen jene Energie angenommen wird, bei der die Wellenlänge des Photoelektrons dem Abstand des absorbierenden Atoms zu seinen nächsten Nachbarn entspricht.^[157] Demnach würde XANES die Anregung von Elektronen in unbesetzte Energiezustände knapp oberhalb des Fermi-Niveaus behandeln, in der die Wechselwirkung mit dem Atom noch relativ stark ist. Mit EXAFS würde man dagegen die Anregung ins Kontinuum betrachten, in der das Photoelektron nur noch sehr schwach mit dem

Atom wechselwirkt. Die EXAFS-Oszillationen können deshalb durch Einfachstreuung der Elektronen an benachbarten Atomen erklärt werden und treten bei isolierten Atomen nicht auf. In der Praxis wird die Unterteilung zwischen XANES und EXAFS meist zwischen 30 und 50 eV nach der Absorptionskante vorgenommen.

Im XANES-Bereich selbst und auch einige Elektronenvolt vor der Absorptionskante können zusätzliche Absorptionen auftreten, wenn kernnahe Elektronen in nicht vollständig besetzte d-Orbitale angeregt werden. So treten bei Übergangsmetallen im L_{II} - und L_{III} -Kantenbereich sogenannte *white lines* auf. Diese besonders intensiven Absorptionen entsprechen 2p-nd-Übergängen. Für diese Übergänge gelten ebenfalls die Auswahlregeln der Absorptionsspektroskopie. Die theoretische Interpretation der XANES-Spektren ist schwierig, jedoch lassen sich durch Vergleiche mit Referenzspektren sehr einfach Rückschlüsse auf die chemische Natur des Absorbers ziehen. Das XANES-Spektrum wird durch Mehrfachstreuung des Photoelektrons, das Coulomb-Feld des ionisierten Absorbers sowie dessen Bandstruktur beeinflusst. Eine ausführliche theoretische Behandlung von XANES auf Grundlage der „Multiple-Scattering“-Theorie findet man beispielsweise in der Referenz^[158].

Der kantenferne EXAFS-Bereich kann mit der Theorie der Einfachstreuung einzelner Elektronen in der Umgebung des Absorberatoms (*short range single electron single scattering theory*) von Sayers, Stern und Lytle erklärt werden.^[159] In diesem Konzept wird davon ausgegangen, dass ein emittiertes Photoelektron an den Nachbaratomen des Absorbers zurückgestreut wird und mit der ursprünglichen Welle konstruktiv oder destruktiv interferieren kann. Amplitude und Frequenz der resultierenden sinusförmigen gedämpften Schwingung sind von Bindungsart, Ordnungszahl der Absorber und Rückstreuer sowie deren Abstand vom Absorber abhängig. Die Modulation des Schwächungskoeffizienten $\mu(E)$ wird durch die EXAFS-Gleichung beschrieben, die jedoch nicht weiter diskutiert wird, weil im Rahmen dieser Arbeit nur der XANES-Bereich vermessen wurde.

4.6.4 Die BAMline

Die röntgenfluoreszenz- und röntgenabsorptionsspektroskopischen Analysen wurden im Berliner Synchrotronring BESSY an der BAMline durchgeführt, so dass in diesem Abschnitt diese näher beschrieben werden soll.^[160;161] Während Undulatoren und Wiggler im BESSY für die weiche Röntgenstrahlung optimiert sind, finden an der BAMline 7 T Wellenlängenschieber Verwendung, durch welche auch die harte Röntgenstrahlung bis 60 keV genutzt werden kann. Wichtige optische Bestandteile der BAMline sind der Doppel-

multilayer-Monochromator (DMM) und der Doppelkristall-Monochromator (DKM), welche je nach Bedarf in Kombination oder einzeln benutzt werden können. Die zwei Multilayer-Spiegel des DMM bestehen aus einkristallinem Silicium, welches mit insgesamt 300 W/Si-Doppelmonolagen beschichtet wurde. Der DMM kann in einem Energiebereich von 8-35 keV genutzt werden und besitzt eine Auflösung $E/\Delta E = 100$. Der Strahl kann vertikal auf eine Breite von weniger als 0,1 mm fokussiert werden. Der DMM wurde für die Röntgenfluoreszenzanalyse verwendet, weil die resultierende Photonenflussdichte im Vergleich zum DKM deutlich größer ist.

Der Vorteil des DKM liegt bei einer deutlich höheren Auflösung von 1000 und wurde daher für die XANES-Messungen genutzt. Der DKM besteht aus zwei Si(111)- oder Si(311)-Kristallen und es können Energien von maximal 37 bzw. 50 keV genutzt werden. Die minimale horizontale Breite des Strahls beträgt 0,25 mm.

Zwischen dem letzten optischen Element und der Probe wird die Intensität der Synchrotronstrahlung in einer luftgefüllten Ionisationskammer gemessen. Die Detektion der Röntgenfluoreszenzphotonen erfolgt mit einem Si-Li-Halbleiterdetektor.

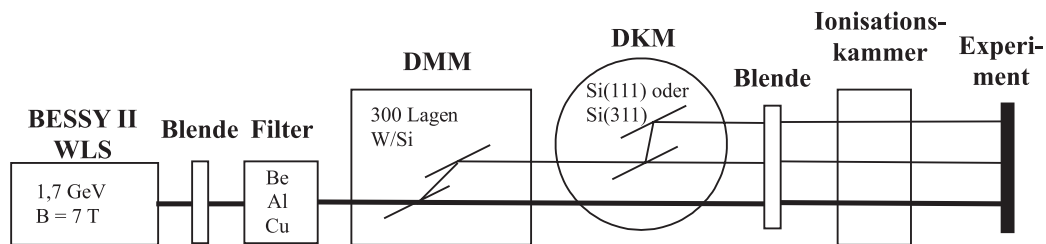


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der BAM-Beamline („BAMline“) mit den dazugehörigen optischen Komponenten. WLS: Wellenlängenschieber, DMM: Doppelmultilayer-Monochromator, DKM: Doppelkristall-Monochromator.

4.6.5 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Grundlagen

Die Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung (*small angle X-ray scattering*, SAXS) eignet sich zur Untersuchung von Strukturen kolloidalen Ausmaßes, d.h. für Größen zwischen einem und mehreren tausend Nanometern. Ausgenutzt wird dabei, dass bei jedem Streuprozess die Partikelgröße reziprok vom Streuwinkel abhängt. Weil Röntgenstrahlung im Vergleich zu den un-

tersuchten Partikeldimensionen relativ kurze Wellenlängen aufweist, wird die Röntgenstreuung bei sehr kleinen Winkeln beobachtet.

Veranschaulicht werden kann dieses Phänomen durch die Streuung an zwei unterschiedlich großen kugelförmigen Partikeln (Abbildung 4.9). Die Röntgenstrahlen werden an den Elektronen kohärent gestreut und wechselwirken destruktiv oder konstruktiv miteinander. Konstruktive Interferenz wird immer dann beobachtet, wenn der Streuwinkel 2θ an zwei verschiedenen Punkten innerhalb des Partikels so gewählt ist, dass der Phasenunterschied zwischen den gestreuten Wellen genau 1λ beträgt. Dabei gilt, je größer der Partikel, desto kleiner der Winkel bei dem dieser Phasenunterschied bereits erreicht wird. Daraus resultiert bei größeren Teilchen eine schmalere Streukurve als bei kleineren. Das Streumaximum wird für jede Partikelgröße bei einem Streuwinkel $2\theta = 0$ durchschritten, wenn also alle Wellen exakt in Phase sind.

Die Streukurve $I(q)$ kann aus der Elektronenabstandsverteilungsfunktion $p(r)$ durch Fourier-Inversion erhalten werden:

$$I(q) = 4\pi \int_0^\infty p(r) \frac{\sin qr}{qr} dr; q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}. \quad (4.25)$$

Bis zu diesem Punkt wurde angenommen, dass die Partikel von einem Vakuum umgeben sind, so dass die Streuamplitude von der Molzahl der Elektronen pro Einheitsvolumen abhängig ist, der Elektronendichte ρ . Für Partikel in einer Matrix ist jedoch die Elektronendichtedifferenz $\rho_2 - \rho_1$ entscheidend, wobei ρ_2 die Elektronendichte des Partikelmateriale und ρ_1 die der Matrix (bzw. des Lösungsmittels) ist. Damit wird die Streuamplitude proportional zu $\rho_2 - \rho_1$ und die Streuintensität proportional zu $(\rho_2 - \rho_1)^2$. Im Fall einer monodispersen und ausreichend verdünnten Lösung einzelner Partikel addieren sich die Streuintensitäten einfach auf. Die Herausforderung in der Kleinwinkelstreuung besteht nun darin, aus den Streukurven die Größe, Form, Masse und möglicherweise sogar die Elektronendichteverteilung zu bestimmen. Daher muss jeweils ein „idealer“ Partikel modelliert werden, welcher eine Streukurve verursacht, die mit dem experimentellen Spektrum bestmöglich übereinstimmt.

Dennoch können aus der Streukurve direkt wichtige Parameter bestimmt werden, ohne dass zunächst ein Modell erdacht werden muss. Einer dieser Parameter ist der Guinier-Radius (*radius of gyration*), R_G . Formal entspricht diese Größe dem Radius des Trägheitsmomentes in der klassischen Mechanik, und somit der mittleren Quadratwurzel aller Abstände der Elektronen vom Schwerpunkt. Daher stellt R_G eine erste Abschätzung der räumlichen Ausdehnung des Partikels dar. In der graphischen Darstellung von $\ln I$ gegen

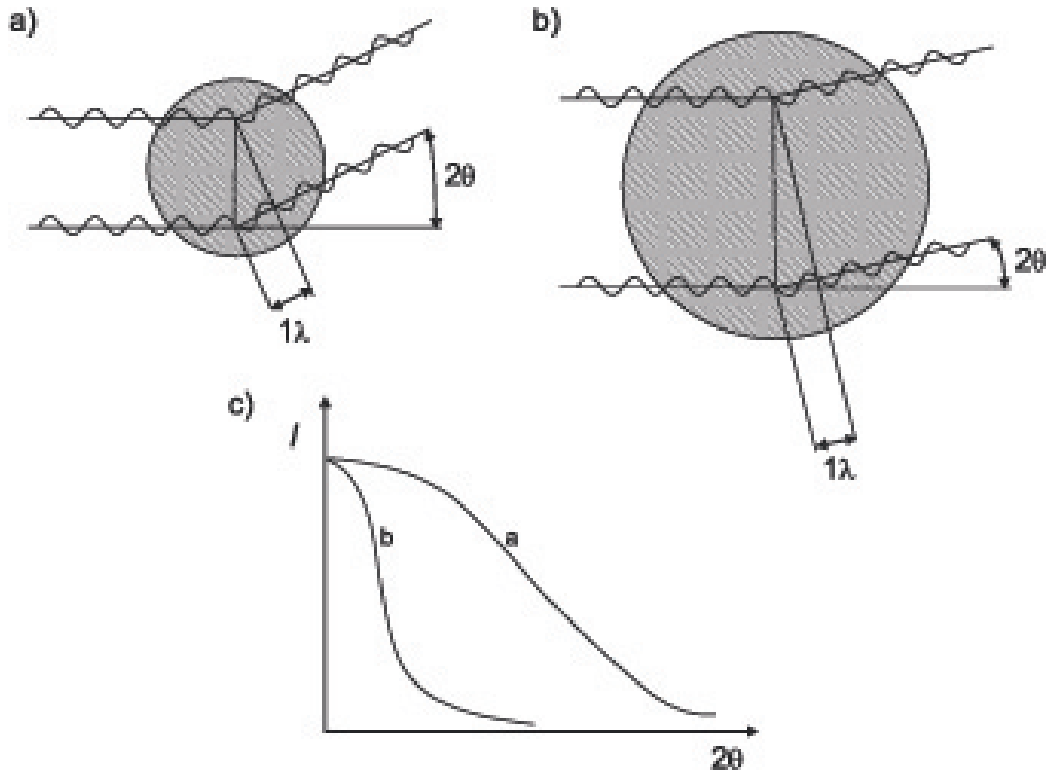


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des SAXS-Prinzips: An Elektronen gestreute Röntgenwellen interferieren nur dann konstruktiv und führen zu einem detektierbaren Streusignal, wenn bei einem Streuwinkel 2θ der Phasenunterschied 1λ beträgt. Diese Voraussetzung wird bei kleineren Partikeln (a) bei größeren Winkeln erfüllt als bei größeren Teilchen (b), so dass in der Streukurve (c) folglich auch Intensität bei größeren Streuwinkeln beobachtet wird.

$(2\theta)^2$, dem sogenannten Guinier-Plot, ist R_G proportional zur Quadratwurzel des Anstiegs der Tangente für $\lim 2\theta \rightarrow 0$. Der Guinier-Radius R_G hängt mit dem Radius R_{Kugel} eines homogenen kugelförmigen Teilchens über die Formel $R_G^2 = (3/5)R_{Kugel}^2$ zusammen. Sind die Partikel stäbchenförmig, so erhält man bei Multiplikation der Streukurve mit 2θ den sogenannten Querschnittsfaktor, der ausschließlich von der Größe, Form und Elektronendichteverteilung innerhalb des Querschnitts abhängt. Der Guinier-Plot dieser Kurve ermöglicht die Bestimmung des Guinier-Radius des Querschnitts, R_c . Für plättchenförmige Teilchen ergibt die Multiplikation mit $(2\theta)^2$ den Faktor der Teilchendicke, der ausschließlich von der Partikeldicke und der Elektronendichteverteilung senkrecht zur Partikelebene abhängt. Der Guinier-Radius der Teilchendicke R_t wird in Analogie zu R und R_c erhalten. Für Teilchen

mit einer homogenen Elektronendichteverteilung kann die Dicke t durch die Gleichung $t = R_t \sqrt{12}$ bestimmt werden.

Ein weiterer direkt bestimmbarer Parameter ist das Partikelvolumen V . Für Partikel mit einer weitgehend homogenen Elektronendichteverteilung kann dieses mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$V = K \frac{I_0}{\int_0^\infty I(2\theta) \cdot (2\theta)^2 \cdot d(2\theta)}; K = \frac{\lambda^3 a^2}{4\pi}. \quad (4.26)$$

a ist hierbei der Probe-Detektorabstand.

Eine dritte wichtige Größe ist die zuvor erwähnte Abstandsverteilungsfunktion $p(r)$, die durch Fourier-Inversion der Streukurve ebenfalls direkt bestimmt werden kann:

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) \cdot qr \cdot \sin qr \cdot dq. \quad (4.27)$$

Eine ausführliche Beschreibung der Theorie und Praxis der Röntgenkleinwinkelstreuung kann der Referenz^[162] entnommen werden.

Datenauswertung

Die Daten der SAXS-Messungen wurden in dieser Arbeit von Dr. Dragomir Tatchev und Dr. Armin Hoell am Hahn-Meitner-Institut ausgewertet. Die Interpretation der Streukurven erfolgte durch den Vergleich mit berechneten Streukurven eines Modellsystems, welches aus kugelförmigen Partikeln mit einer Log-Normal-Größenverteilung besteht. Die Modellierung der Streukurve erfolgte nach der Formel

$$I(q) = N \int \Delta\rho^2 f(R_{Kugel}, R_0, \sigma) V^2(R_{Kugel}) \Phi^2(q, R_{Kugel}) dR_{Kugel} + A + Bq^2, \quad (4.28)$$

wobei N die Teilchenzahldichte, $\Delta\rho$ die Elektronendichtedifferenz zwischen den Partikeln und der Glasmatrix, V das Volumen eines kugelförmigen Teilchens mit dem Radius R_{Kugel} , $\Phi(q, R_{Kugel})$ der Streuformfaktor und q der Streuvektor sind.^[162] Die Größenverteilungsfunktion $f(R_{Kugel}, R_0, \sigma)$ wurde mit

$$f(R_{Kugel}, R_0, \sigma) = \frac{\exp\{-[\ln(R_{Kugel} - \ln(R_0))]^2/(2\sigma^2)\}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (4.29)$$

angenommen und auf 1 normiert. Die Teilchenzahldichte N , der Partikelradius am Maximum der Verteilungsfunktion R_0 sowie die Varianz der Größenverteilung σ waren Fitparameter. Der Streukontrast zwischen reinen Goldpartikeln und Glas wurde angenommen. Die Streuung der Glasmatrix wurde durch den Term $A + Bq^2$ in Gleichung 4.28 berücksichtigt, wobei A und B Fitparameter waren.^[163]

4.6.6 Die HMI 7T-MPW-SAXS beamline

Die SAXS-Messungen wurden an der 7T-MPW-SAXS beamline des HMI am BESSY durchgeführt. Der Aufbau des SAXS-Instruments ist in Abbildung 4.10 sowohl schematisch als auch als Photographie dargestellt. Der

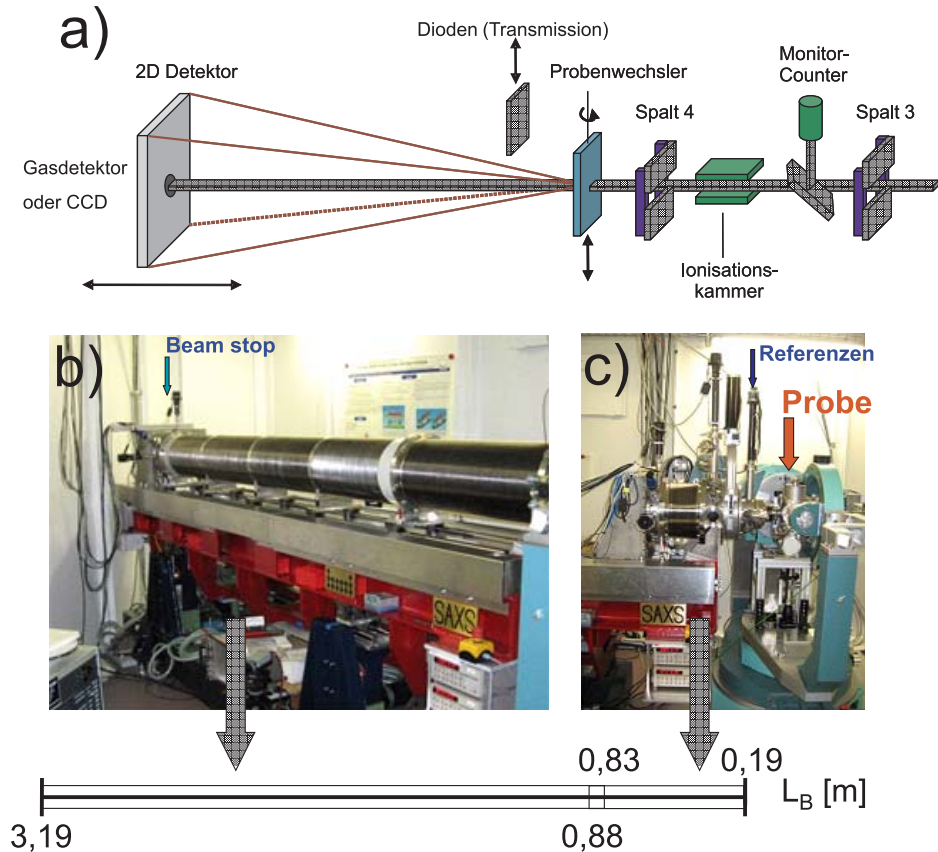


Abbildung 4.10: a) Schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbaus der 7T-MPW-SAXS beamline des HMI am BESSY. Weiterhin sind die entsprechenden Photographien des Balgs zur Variation des Probe-Detektor-Abstandes (b) sowie des Bereiches der Probenpositionierung (c) gezeigt.

messbare Winkelbereich kann je nach Probenanforderung durch den Probe-Detektor-Abstand zwischen 650 und 3650 mm über einen Balg variiert werden. Der Probe-Detektor-Abstand betrug bei der Vermessung der Gläser 1000 mm. Als Monochromator findet ein Doppelkristall-Monochromator aus zwei Si(111)-Kristallen Verwendung. Die Kollimation und Fokussierung des Synchrotronstrahls erfolgt durch zwei Spiegel mit Oberflächen aus Si und Rh. Die zugänglichen Röntgenenergien liegen zwischen 4,5 und 26 keV bei einer Auflösung $\Delta E/E = 10^{-4}$. Die Untersuchung der Glasproben erfolgte

in der Nähe der Au L_{III} -Absorptionskante bei 11496 eV. Der Photonenfluss beträgt 10^9 - 10^{11} s^{-1} . Der Spot des Synchrotronstrahls hat auf der Probe eine Größe von $1,5 \times 0,3 \text{ mm}^2$. Die Detektion des winkelabhängigen Streusignals kann durch einen 2D-Gasdetektor oder eine CCD erfolgen.

Für die *in situ* SAXS-Messungen wurde ein Hochtemperatur-Edelstahlofen mit einem PtRh-Heizer verwendet, der an die Transmissions-SAXS-Geometrie angepasst war. Dieser Ofen zeichnet sich durch eine sehr geringe Wärmekapazität aus und konnte daher innerhalb von Sekunden auf die erforderliche Temperatur geheizt bzw. durch einen Kühlwasseranschluss abgekühlt werden. Das Tempern der Proben erfolgte in einer Stickstoffatmosphäre.

Für alle Untersuchungen wurden die Gläser auf eine Dicke von 200-300 μm geschliffen und poliert, um ein optimales Goldpartikelstreusignal bei minimaler Untergrundstreuung der Glasmatrix zu gewährleisten. Im Fall der *ex-situ* Messungen wurden die Proben mit Siliconfett an den Rändern auf einen Edelstahlhalter aufgeklebt und hintereinander durch einen automatisierten Probenwechsel vermessen. Bei den *in-situ* Untersuchungen sind die Proben zunächst in zwei Teile gebrochen worden. Jedes Probenstück wurde dann einzeln in eine Platinhülle gesteckt. Dieser Halter besaß eine Öffnung, so dass der Synchrotronröntgenstrahl ungehindert auf die Probe treffen und anschließend ohne Streuung am Halter heraustreten konnte.

Kapitel 5

Herstellung der Glasproben

5.1 Natron-Kalk-Silicatgläser

5.1.1 Das Schmelzverfahren

Für die Herstellung der Gläser nach dem Schmelzverfahren wurden die Ausgangschemikalien Siliciumdioxid (Milisil-Mehl Nr. 3 S, 99,5 % SiO_2 , Sand- und Tonwerk Walbeck), Natriumcarbonat (Pulver wasserfrei p.a., Acros Organics) und Calciumcarbonat (p.a. Merck) mit Hilfe eines Mörsers vermischt. Alternativ wurden die Gläser auch aus den hochreinen Chemikalien Siliciumdioxid (99,99 %, Umicore), Natriumcarbonat (puriss. p.a. $\geq 99,5$ %, Fluka) und Calciumcarbonat (puriss. p.a., Riedel-de Haën) erzeugt. Für die Dotierung wurden Gold(III)-chlorid-Hydrat (Au-Gehalt ≥ 49 %, puriss. p.a., Fluka), Silber(I)-nitrat ($\geq 99,9$ %, p.a., Carl Roth), Europium(III)-nitrat-Pentahydrat (puriss. $> 98,5$ %, Sigma Aldrich), Samarium(III)-nitrat-Hexahydrat (99,9 %, Sigma Aldrich), Dysprosium(III)-nitrat-Pentahydrat (99,9 %, Sigma Aldrich) und Terbium(III)-nitrat-Pentahydrat (99,9 %, Sigma Aldrich) verwendet.

Das Schmelzen der Gläser erfolgte in der Abteilung V.43 der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Das Gemenge wurde hierzu in einen auf 1100°C temperierten Alsinth 99,7 Tiegel (Modell 3C, Haldenwanger) überführt, in einem elektrischen Ofen (edelmetallgewickelter Rohrofen, Innendurchmesser 50 mm, Temperatur-homogene Zone 50 mm, widerstandsgeheizt, Leistung: 3 kW) stufenweise auf 1250°C und schließlich auf die Endtemperatur von 1450°C bei einer Heizrate von $30\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ geheizt und für insgesamt 2 h bei dieser Temperatur geschmolzen. Anschließend wurde die Schmelze auf eine Messingplatte gegossen, die zuvor auf ca. 500°C temperiert wurde. Mit einem Kupferblock (bei Raumtemperatur) ist die Schmelze so schnell wie möglich zu einer festen Scheibe mit einer Dicke von 2-3 mm

abgekühlt und gepresst worden. Diese Scheibe wurde mit einer vorgeheizten Tiegelzange in einen 500°C heißen Muffelofen (Modell L3/C6, Nabertherm) überführt und dort bei abgeschaltetem Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erkaltete Glasscheibe wurde anschließend mit einer Diamantsäge in ca. 20 quadratische Stücke mit einer lateralen Größe von ca. 10x10 mm² geschnitten. Diese Glasproben sind mit dem Quarzwachs LCON-200 (Schmelzpunkt ca. 80°C, Logitech) kreisförmig auf einer Edelmetallscheibe befestigt und mit dem Schleifgerät LaboPol-2 (Struers) und der bei 600 Umdrehungen/min rotierenden Diamant-beschichteten Schleifscheibe MD Piano 220 bei fließendem Wasser auf eine Dicke von ca. 1,5 mm geschliffen worden. Der Anpressdruck auf die Edelmetallscheibe mit den Glasproben erfolgte mit Hilfe des Automatikaufsatzes LaboForce-3 (Struers). Der Feinschliff der Proben wurde in einem ersten Schritt mit der Schleifscheibe MD Plan (Struers) und einer wässrigen Suspension (Verhältnis Wasser:Pulver = ca. 3:1) des SiC-Läpppulvers OCON-002 (Korngröße 9 µm; Logitech) und in einem zweiten Schritt mit einer wässrigen Suspension (ca. 3:1) des Cer(IV)-oxidpulvers OCON-023 (Korngröße 3 µm; Logitech) und der Schleifscheibe MD Plan (Struers) für jeweils 3 min durchgeführt. Die Rotationsgeschwindigkeit der Schleifscheiben wurde auf 300 Umdrehungen/min eingestellt, die Regelung des Anpressdrucks erfolgte manuell. Die abschließende Politur erfolgte auf der mit 300 Umdrehungen/min rotierenden Scheibe MD Pan (Struers) und einer wässrigen Suspension (ca. 3:1) des Cer(IV)-oxidpulvers OCON-260 (Korngröße 0,5 µm; Logitech) für ca. 10 min. Die Kontrolle der Politurqualität erfolgte mit Hilfe eines Auflichtmikroskops bei 50facher Vergrößerung, wobei der Polierprozess so lange durchgeführt wurde, bis keine Störstellen auf den Glasproben mehr sichtbar waren.

Nach dem Ablösen der Glasproben vom Edelstahlhalter durch leichtes Erhitzen auf einer Heizplatte wurden die Präparate mit Aceton gesäubert und für die Politur der zweiten Glasseite mit der bereits polierten Seite nach unten mit Quarzwachs kreisförmig auf den Edelstahlträger aufgeklebt. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich Glasproben mit einer ähnlichen Dicke gegenüberlagern. Anschließend erfolgte der Schleifprozess wie zuvor beschrieben. Um die Gläser kontrolliert auf die gewünschte Dicke zu schleifen, wurden in die Mitte und an den Rändern des Probenträgers insgesamt 5 polierte Gläser („Testgläser“) mit der entsprechenden Dicke geklebt. Dadurch konnte im Verlauf des Schleifprozesses die Planparallelität überprüft werden. Wurden die Randtestgläser nicht gleichzeitig angeschliffen, sind alle Glasproben durch Erhitzen vom Träger entfernt und je nach Probendicke neu angeordnet und festgeklebt worden, so dass sich Proben mit einer ähnlichen Dicke gegenüberlagern. Der Schleifprozess wurde beendet, wenn das Testglas in der Mitte des Edelstahlhalters vollständig angeschliffen war, so dass alle Proben

die gewünschte Dicke erreicht hatten. Anschließend wurde der Feinschliff und die Politur wie oben beschrieben durchgeführt. Wenn im Text nicht anders angegeben, wurden die Gläser auf eine Dicke von $(1,000 \pm 0,002)$ mm gearbeitet.

5.1.2 Glasanalyse

Die elementare Zusammensetzung der polierten Glasproben wurde mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) am Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-6060 mit dem EDX Röntec UHV Dewar Detektor überprüft. Die qualitative und quantitative Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Quantax 1.7 (Bruker). Es stellte sich heraus, dass sich die Elementkonzentrationen der Ausgangschemikalien unter der Voraussetzung einer vollständigen Zersetzung der Metallcarbonate zu den entsprechenden Metalloxiden und der Glasproben nach dem Schmelz-, Schleif- und Polierprozess nicht signifikant unterscheiden (Tabelle 5.1). Lediglich der Calciumgehalt liegt systematisch um ca. 8 % unterhalb des erwarteten Wertes.

Element	Konz. lt. EDX \pm Std.abw. (at%)	theor. Konz. (at%)
Si	24,05 \pm 0,37	24,13
Na	13,96 \pm 1,24	13,80
Ca	3,17 \pm 0,15	3,45
O	58,82 \pm 1,68	58,62

Tabelle 5.1: Vergleich der Glaszusammensetzung nach dem Schmelzprozess mit der erwarteten Elementkonzentration aufgrund der Anteile der gemörserten Ausgangschemikalien, wobei die vollständige Zersetzung der Carbonate zu den Oxiden vorausgesetzt wurde.

Die Konzentration der Spurenelemente Gold, Silber und Europium wurde mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an der BAMline im BESSY bestimmt. Die bestimmten Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 5.2 mit der ursprünglichen Dotierungskonzentration verglichen worden. Die Konzentrationsangabe in ppm bezieht sich jeweils auf die Gesamtstoffmenge der Verbindungen SiO_2 , Na_2O und CaO . Bei der Analyse stellte sich heraus, dass insbesondere die Goldkonzentration aufgrund der geringen absoluten Werte relativ starken Schwankungen unterworfen ist und daher die ermittelte Konzentration der jeweils untersuchten Probe immer berücksichtigt werden muss, um eine Vergleichbarkeit der spektroskopischen Daten zu gewährleisten.

Die Dichte der nicht aktivierten Glasproben wurde mit der Auftriebsmethode nach der BAM-Vorschrift StAA QMH-V.43-PV05 bestimmt und

Element	Konz. lt. RFA \pm Std.abw. (ppm)	theor. Konz. (ppm)
Au	53 \pm 24	50
Ag	369 \pm 39	370
Eu	1752 \pm 265	1900

Tabelle 5.2: Vergleich der Dotierungskonzentration nach dem Schmelzprozess mit der den Ausgangskemikalien vor dem Schmelzprozess zugefügten Elementkonzentration.

beträgt $\rho = (2,5203 \pm 0,0008) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Als Brechungsindex wurde der Wert $n_m = 1,5219 \pm 0,0005$ ermittelt, der nach der BAM-Vorschrift StAA QMH-V.43-PV06 mit einem Abbe-Refraktometer gemessen wurde. Diese Untersuchungen wurden an der BAM in der Abteilung V.43 durchgeführt.

5.1.3 Aktivierung und thermische Behandlung

Ausgewählte Glasproben wurden am Anwenderzentrum für Mikrostrukturierung (AZM) am Berliner Elektronenspeicherring BESSY bestrahlt („aktiviert“). Die Aktivierung erfolgte mit dem gesamten Licht des Dipolmagneten. Als Filterkombination wurden 200 μm Beryllium und insgesamt 310 μm Kohlenstoff verwendet. Das resultierende Spektrum, mit dem die Glasproben aktiviert wurden, ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Die exakte Kontrolle der Strahlungsdosis erfolgte durch den Röntgenscanner DEX02 (Jenoptik MT GmbH). Die standardmäßige Bestrahlungsdosis betrug 40 J cm^{-2} . Für die Bestrahlung wurden die Glasproben auf einen 1 mm dicken 4-Zoll-Borosilicatglaswafer aufgeklebt und zusammen mit einer 4-Zoll-Messingmaske mit einer Dicke von 1 mm und insgesamt 26 Öffnungen mit einem Durchmesser von 6 mm, die über die gesamte Fläche der Maske gleichmäßig verteilt waren, in den Röntgenscanner eingespannt. Aufgrund der Bestrahlung der Proben durch die Öffnungen der Messingmaske, wiesen die aktivierten Felder auf den Präparaten ebenfalls einen Durchmesser von 6 mm auf, so dass der unbestrahlte Bereich für Referenzmessungen auf derselben Probe verwendet werden konnte.

Mikrometerstrukturen wurden durch die Bestrahlung der Probe durch eine entsprechend mikrometerstrukturierte 4-Zoll-Negativmaske aus Gold erzeugt. Diese Maske wurde durch das folgende lithographische Verfahren am AZM hergestellt: 1) Ein Negativresist (SU-8) wird auf eine Graphitmembran aufgebracht und durch eine optische Maske und UV-Bestrahlung strukturiert. 2) Der unbestrahlte Teil wird anschließend mit einer Entwicklerlösung entfernt. 3) Durch Elektrobeschichtung werden schließlich die nicht vom Photo-

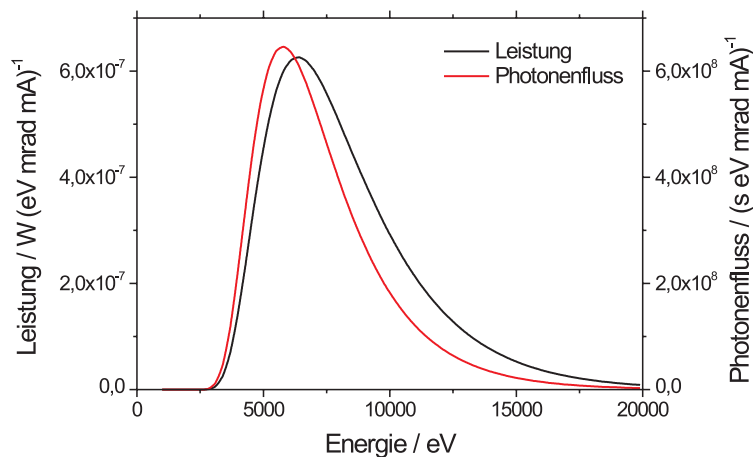


Abbildung 5.1: Synchrotronspektrum des Dipol-Röntgenscanners DEX02 mit der Filterkombination 200 μm Beryllium und 310 μm Kohlenstoff.

resist bedeckten Strukturen mit einer 20-30 μm dicken Goldschicht ausgefüllt und 4) der verbliebene Photolack wird abgelöst.

Die thermische Behandlung der Glasproben erfolgte in einem Muffelofen (Modell LM 112.10, VEB Elektro Bad Frankenhausen) an Luft. Dazu wurden die Proben in einen bei der entsprechenden Temperatur vorgeheizten Platintiegel gelegt.

5.2 Sol-Gel-Spin-Coating

5.2.1 Solherstellung

Die Herstellung ultradünner Glasschichten nach dem Sol-Gel-Verfahren und anschließendem Spin-Coating erfolgte aus ethanolischen Lösungen aus Tetraethylorthosilicat (TEOS) und Titanetraethoxid (TTE) in den Verhältnissen 1:0, 2:1, 1:1 und 0:1. Dabei stellte sich heraus, dass die ausschließlich aus TTE erzeugten Schichten sehr schnell nach der Zugabe von Salzsäure gelieren und daher nicht lange genug stabil sind, um Glaspräparate mit dem Sol durch Spin-Coating zu beschichten. Die Verwendung eines ausschließlich aus einer ethanolischen Lösung aus TEOS bestehenden Sols hydrolysierte dagegen so langsam, dass erst nach ca. einer Woche nach der Herstellung dieses Sol geeignet war, um rissfreie und farblose Schichten erzeugen zu können.

Als optimale Zusammensetzung hat sich daher die aus TEOS und TTE im Verhältnis 2:1 bestehende Mischung herausgestellt.

Zur Dotierung dieses Sols mit Gold wurde zunächst Gold(III)-chlorid-Hydrat (puriss. p.a., Fluka) in 6 mL Ethanol (absolut) zusammen mit 200 μL 2 M Salzsäure als Hydrolysekatalysator gelöst. Im Anschluss wurden 1,57 mL Tetraethylorthosilicat (99,999 %, Sigma-Aldrich) und 0,63 mL Titan-tetraethoxid (zur Synthese, Merck) tropfenweise hinzugefügt. Auf diese Weise wurden Sole mit 0, 3, 5, 10 und 20 mol% Goldgehalt bezüglich der Gesamtmenge an Si und Ti hergestellt. Alternativ wurden auch Sole hergestellt, die mit $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (reinst; BHK Halsbrücke) dotiert worden sind. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit in Ethanol oder Methanol dieser Verbindung konnte jedoch nur eine maximale Goldkonzentration von 3 mol% erreicht werden. Ein zweiter Nachteil ist, dass das Sol aufgrund der resultierenden HCN-Entwicklung nicht angesäuert werden konnte, so dass die Hydrolyse erst nach ca. eine Woche so weit fortgeschritten war, dass farblose und rissfreie Schichten hergestellt werden konnten. Aufgrund dieser Nachteile wurden die hier vorgestellten Untersuchungen ausschließlich an den mit Gold(III)-chlorid-Hydrat dotierten Schichten durchgeführt.

5.2.2 Spin-Coating

Beschichtet wurden beidseitig polierte kommerzielle Natron-Kalk-Silicatgläser mit einer Größe von ca. $12 \times 12 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von 1 mm. Diese wurden zuvor nacheinander jeweils für ca. 2 min unter Ultraschall (USG 50 Generator; VEB Messgerätewerk Ballenstedt) in Aceton-, Ethanol- und deionisierten Wasserbädern gereinigt, anschließend mit Ethanol abgespült und auf einer Keramik-kachel an Luft (unter einer Aluminiumfolie) getrocknet.

Die Beschichtung dieser Glassubstrate erfolgte mit dem Spin-Coater KW-4A (Chemat Technology), wobei die Glasprobe unter Vakuumfixierung (mit der Membran-Vakuumpumpe MD 4; Vacuubrand) auf einer rotierenden Teflonscheibe festgehalten wurde. Zunächst wurde das unbeschichtete Glas bei 3000 rpm (*rotations per minute*) für wenige Sekunden gedreht, um Staubpartikel zu entfernen. Anschließend sind 3 Tropfen des Sols mit einer Spritze und einer 0,9 mm Kanüle (Sterican 0,90x70 mm; Braun) auf das Glassubstrat aufgetragen worden. Der eigentliche Spin-Coating-Prozess erfolgte bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 rpm und einer Zeitdauer von 40 s. Die beschichteten Proben wurden auf eine Keramik-kachel zum Trocknen an Luft bei Raumtemperatur gelegt.

5.2.3 Aktivierung und thermische Behandlung

Ausgewählte Gläser wurden bereits nach wenigen Minuten des Trocknens auf einen auf 300°C vorgeheizten Edelstahlträger platziert, in die Mitte eines Rohrofens (Heraeus Ro 4/25 mit Regler Thermicon P) geschoben und bei 300°C für 10 min an Luft getempert.

Der experimentelle Aufbau für die Aktivierung mit Femtosekundenlaserstrahlung bestand aus einem Leica TX Konfokalmikroskop und einem Titan:Saphir-Laser, der mit einer Frequenz von 84 MHz betrieben wurde. Zur Verringerung der zeitlichen positiven Dispersion der Laserpulse ist durch Vierfachprismenanordnung ein dispersives Element mit negativer Dispersion in die Kavität integriert worden. Mit dem Nahinfrarot-Immersionsobjektiv XLUMPlan FI (20x, $NA = 0,95$ (Wasser)) war es möglich, 60 fs-Pulse mit der Zentralwellenlänge 795 nm in der fokalen Ebene des Mikroskops zu erzeugen und somit bei einer Laserleistung von ca. $1 \text{ TW} \cdot \text{cm}^{-2}$ die ortsauflösende Generierung von Goldnanopartikeln in der Glasschicht zu erreichen. Zweidimensionale Strukturen konnten mit Hilfe eines zweiachsig drehbaren Rasterspiegels generiert werden.

5.2.4 Silber-dotierte Glasschichten

Ähnliche Versuche wurden auch mit Silbernitrat-dotierten Solen durchgeführt. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass es während der Solherstellung sehr oft zur Niederschlagsbildung oder zur Bildung von Silberkolloiden kommt, aufgrund dessen diese Sole nicht weiter für das Spin-Coating-Verfahren verwendet werden konnten. Weiterhin gelang die thermische Erzeugung von Silbernanopartikeln an Luft nicht, war nicht reproduzierbar oder es kam zu einer sehr schnellen Entfärbung der Schichten. Das Tempern in einer Wasserstoffatmosphäre führte zwar zum Teil zum Erfolg, allerdings wiesen die Schichten heterogene Verfärbungen auf und waren größtenteils trüb. Die Untersuchung mit dem Transmissionselektronenmikroskop ergab zudem, dass diese Filme sehr viele Blasen aufwiesen und die Silbernanopartikel sehr heterogen in der Schicht und besonders am Rand der Blasen verteilt waren. Aus diesen Gründen wurden die Silber-dotierten Proben im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Kapitel 6

Die Erzeugung von Goldclimeren und Silberatomen mit Synchrotronstrahlung

Vor Beginn dieser Arbeit konnte im Rahmen der Diplomarbeit gezeigt werden, dass durch Synchrotronaktivierung Edelmetall-haltiger Gläser und einem anschließenden Temperprozess orts aufgelöst Gold- und Silbernanopartikel erzeugt werden können.^[164] Diese sind eindeutig mit TEM und UV-Vis-Spektroskopie sowie der Mie-Theorie identifiziert und charakterisiert worden. In diesem Kapitel sollen nun erstmals durch eine Kombination der Methoden UV-Vis-Absorptions-, EPR- und insbesondere der Photolumineszenzspektroskopie die lumineszierenden atomaren Vorläufer der Nanopartikel nach der Synchrotronaktivierung untersucht und identifiziert werden.

6.1 UV-Vis-Absorptionsspektroskopie

6.1.1 Goldhaltige Gläser

Die erste Voraussetzung für die Erzeugung von Goldteilchen ist die Bestrahlung der mit 0,01 mol% Gold dotierten Natron-Kalk-Silicatgläser im Berliner Elektronenspeicherring BESSY mit Synchrotronröntgenlicht. Während die Gläser vor dieser Aktivierung farblos sind, konnte danach eine deutliche Braunfärbung des bestrahlten Bereiches festgestellt werden. (Abbildung 6.1a). Der nächste Schritt ist das Tempern der Gläser bei 550°C. Nach 30 min färbten sich ausschließlich die bestrahlten Areale rubinrot aufgrund der Oberflächenplasmonenabsorption des Goldes bei ca. 540 nm (Abbildung 6.1b). Folglich müssen sich Goldnanopartikel in der Glasmatrix ge-

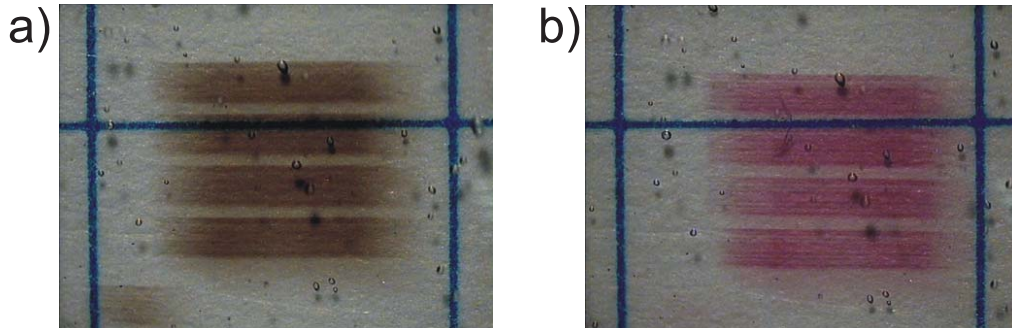


Abbildung 6.1: Lichtmikroskopaufnahmen eines Gold-Silicatglases, das mit Synchrotronstrahlung aktiviert wurde. Das Muster setzt sich aus Spots der Größe $0,5 \times 1,0 \text{ mm}^2$ zusammen. Der Abstand zwischen den Linien des blauen Rasters beträgt 5 mm; a) ohne thermische Behandlung; b) nach anschließendem Tempern für 30 min bei 550°C .

bildet haben. In diesem Kapitel sollen nun die Prozesse analysiert werden, die im Glas aufgrund der Aktivierung auftreten und verantwortlich für die Nanopartikelbildung in den aktivierten Bereichen beim anschließenden Tempern sind.

Die Braunfärbung des Glases nach der Bestrahlung kann im UV-Vis-Absorptionsspektrum als sehr breite Absorption über den gesamten sichtbaren Spektralbereich identifiziert werden. Das Spektrum wurde mit einer Gauß-Analyse in drei Gaußfunktionen mit Maxima bei 305, 420 und 605 nm zerlegt (Abbildung 6.2a).¹

Der Vergleich mit literaturbekannten Daten von Defektzentren bestrahlter Natron-Kalk-Silicatgläser führt zu der folgenden Erklärung der Absorptionsbanden: Der Peak bei 305 nm kann ungepaarten Elektronen (*trapped electrons*, TE) zugeordnet werden, die durch den Bruch von Bindungen im SiO_2 -Glasnetzwerk aufgrund der intensiven Synchrotronröntgenstrahlung entstehen.^[165] Die Absorptionsbanden bei 420 und 605 nm werden dagegen durch nichtverbrückende Sauerstoffatome $\equiv\text{Si-O}\cdot$ im Glas verursacht (*non-bridging oxygen*, NBO).^[165;166] Weil diese Sauerstoffatome ein ungepaartes Elektron im nicht gebundenen 2p-Orbital besitzen, werden diese Punktdefekte als

¹Die Absorptionsbande bei 305 nm fällt aufgrund der beginnenden Glasabsorption in diesem kurzwelligen Bereich sehr stark ab und wird zum Teil negativ. Dieser Effekt tritt deshalb auf, weil von der Absorption der untersuchten Proben jeweils die Absorption unbehandelter Gläser abgezogen wurde. Im Wellenlängenbereich $\lambda \leq 300 \text{ nm}$ ist die Extinktion des Glases jedoch so groß, dass nahezu das gesamte Licht absorbiert wird und daher in diesem Bereich keine vernünftigen Differenzwerte für die Absorption der bestrahlten Probe bestimmt werden können.

Lochzentren (*hole center*, HC) oder Defektelektronen bezeichnet. In Arbeiten aus den 1970er Jahren wurde gezeigt, dass die Absorption bei 420 nm dem Lochzentrum HC₁ zugeordnet werden kann, welches sich durch ein einziges nichtverbrückendes Sauerstoffatom auszeichnet.^[165;166] Die Bande bei 605 nm entspräche demnach einer $\equiv\text{Si-O}\cdot$ Spezies, die zwei nichtverbrückende Sauerstoffatome besitzt. Ein weiteres Defektzentrum, welches bei Wellenlängen ≤ 300 nm absorbiert, ist das E'-Zentrum.^[165] Dieser Punktdefekt kann ebenfalls durch Röntgenstrahlung generiert werden und entspricht einem ungepaarten Elektron im sp^3 -Orbital eines Siliciumatoms. In diesem Wellenlängenbereich absorbiert allerdings das untersuchte Natron-Kalk-Silicatglas bereits so stark, dass es nicht detektiert werden konnte.

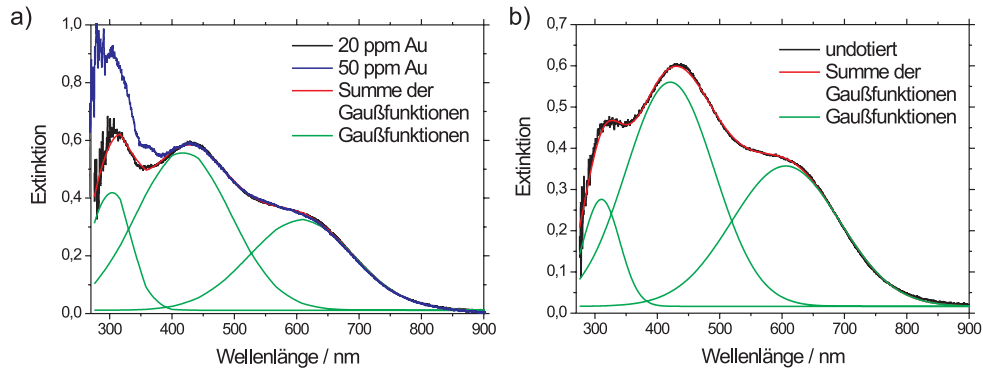


Abbildung 6.2: UV-Vis-Absorptionsspektren synchrotronaktivierter Goldhaltiger (a) und undotierter Gläser (b) sowie die Ergebnisse der Gauß-Analyse.

Vergleicht man die Absorptionsspektren aktivierter Goldhaltiger und undotierter Gläser so fällt auf, dass die Absorption im Bereich um 305 nm in der erstgenannten Probe deutlich erhöht ist (Abbildung 6.2a). Damit eröffnen sich zwei Interpretationsmöglichkeiten: Zum einen könnte die Konzentration an in diesem Spektralbereich absorbierenden Elektronenzentren im Goldhaltigen Glas erhöht sein, zum anderen könnte ein zusätzliches Absorptionszentrum, wie beispielsweise Goldatome oder -dimere, den Anstieg der Extinktion verursachen. Vergleicht man die Spektren von Proben unterschiedlicher Goldkonzentration, so kann man erkennen, dass die Extinktion bei 305 nm direkt mit dem Goldanteil im Glas zusammenhängt. Neben einer erhöhten Absorption in diesem Bereich ist darüberhinaus bei einer Probe mit hoher Goldkonzentration ein neuer Absorptionspeak bei 360 nm zu erkennen (Abbildung 6.2a). Dies lässt vermuten, dass sich in diesen Gläsern

tatsächlich ein neues Gold-haltiges Absorptionszentrum gebildet hat. Diese Hypothese soll an späterer Stelle mit Hilfe alternativer spektroskopischer Methoden überprüft werden.

6.1.2 Silberhaltige Gläser

Das Spektrum eines aktivierten Silber-haltigen Glases unterscheidet sich noch deutlicher von den bisher diskutierten. Zwar können die NBO-Lochzentren durch eine spektrale Gauß-Analyse bei ca. 420 und 600 nm ebenfalls identifiziert werden, der kurzwellige Bereich wird jedoch überlagert von einer ansteigenden Absorption bis in den UV-Bereich hinein und einem Maximum bei 308 nm (Abbildung 6.3). Wie zuvor jedoch bereits beim Spektrum der Gold-haltigen Probe bemerkt, kann das exakte Maximum aufgrund der Glaseigenabsorption nicht festgestellt werden. Die naheliegende Vermutung, dass es sich hierbei um eine Absorption von Silberatomen, -dimeren oder kleinen Silberclustern handelt, soll in den nachfolgenden Abschnitten geklärt werden.

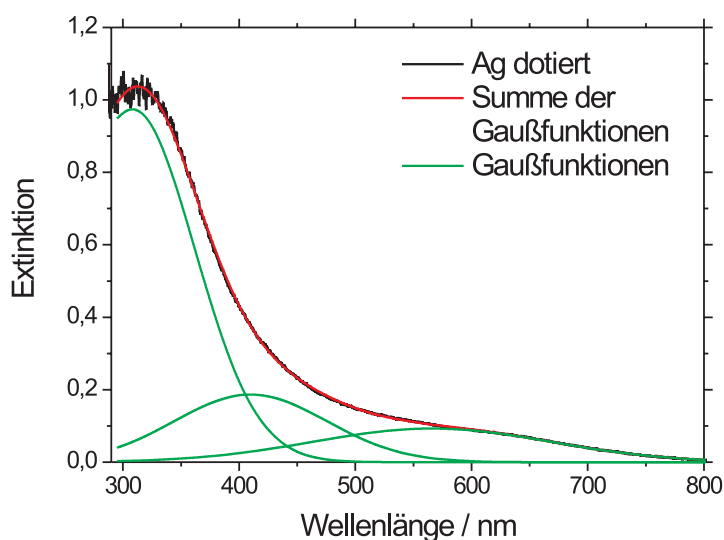


Abbildung 6.3: UV-Vis-Absorptionsspektrum eines synchrotronaktivierten Silber-haltigen (0,037 mol%) Glases sowie die Ergebnisse der Gauß-Analyse.

6.2 EPR-Spektroskopie

6.2.1 Goldhaltige Gläser

Zur weiteren Aufklärung dieser Phänomene eignet sich vor allem die EPR-Spektroskopie, weil sowohl die Defektzentren als auch Edelmetallatome paramagnetisch sind. Das EPR-Spektrum einer aktivierten Gold-haltigen Probe, aufgenommen bei 77 K, zeigt ein sehr intensives Signal bei $g = 2,009$, dem sich eine etwas schwächere Bande bei $g = 2,003$ anschließt (Abbildung 6.4). Damit unterscheiden sich diese Gläser deutlich von den unbestrahlten Proben, die in diesem Bereich nahezu keine Absorption zeigen. In der aktuellen Literatur werden diese Peaks NBO-Lochzentren (NBOHC) zugeordnet.^[45;167;168] Dieses Resultat ist in sehr guter Übereinstimmung mit den ausgeprägten Banden dieser Punktdefekte im UV-Vis-Absorptionsspektrum (Abbildung 6.2a). Darüberhinaus kann ein weniger intensives Signal bei $g = 1,950$ im EPR-Spektrum identifiziert werden (Abbildung 6.5). Dieses kann den ungepaarten, „getrappten“ Elektronen zugeschrieben werden.^[168] Auch dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der im Absorptionsspektrum beobachteten Bande bei 305 nm, die zuvor durch diese Defekte erklärt worden ist. Bei niedriger Mikrowellenleistung ist noch ein weiteres Signal bei $g = 2,000$ zu beobachten, welches durch E'-Zentren verursacht wird (Abbildung 6.6).^[45;167;168] Diese Defekte werden aufgrund der beschriebenen Eigenabsorption des Glases bei $\lambda \leq 300$ nm nicht im Absorptionsspektrum beobachtet. Die Ursache für das Fehlen dieses Signals bei höherer Mikrowellenleistung kann mit der leichten Sättigbarkeit der Elektronenspinanregung im Fall der E'-Zentren begründet werden. Vergleicht man die EPR-Spektren aktivierter Gold-haltiger Gläser mit denen aktivierter undotierter Proben, so fällt die nahezu perfekte Übereinstimmung der jeweiligen Spektren ins Auge (Abbildungen 6.4, 6.5, 6.6). Das Signalverhältnis der NBO-, E'- und TE-Zentren stimmt in den dotierten und undotierten Gläsern überein, so dass folglich die Golddotierung keinen sichtbaren Einfluss auf die EPR-Spektren ausübt. Diese Beobachtung ist von besonderer Bedeutung, weil sich dagegen die UV-Vis-Spektren im Bereich um 305 nm unterscheiden (Abbildung 6.2). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die erhöhte Absorption des Goldhaltigen Glases bei dieser Wellenlänge nicht mit paramagnetischen Defektzentren wie z.B. einer erhöhten Zahl „getrappter“ Elektronen in Verbindung gebracht werden kann, sondern eher mit (wahrscheinlich) diamagnetischen Goldverbindungen, deren Existenz an späterer Stelle durch Photolumineszenz nachgewiesen werden soll.

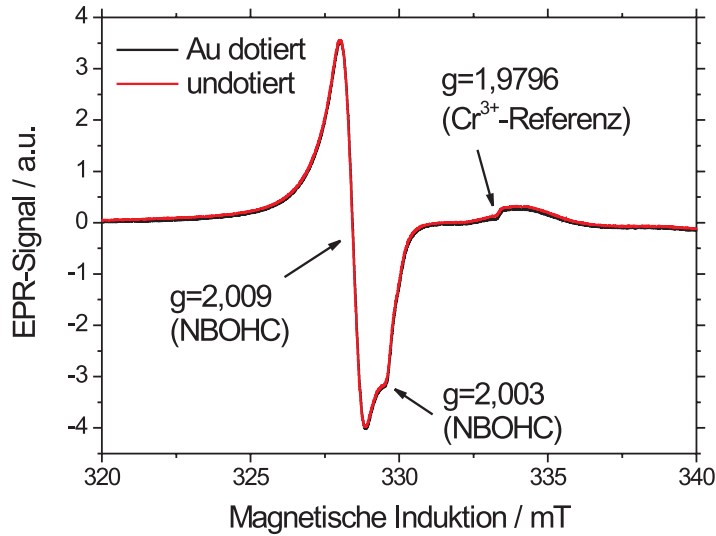


Abbildung 6.4: Normierte EPR-Spektren synchrotronaktivierter Au-dotierter und undotierter Gläser bei 77 K; 20 dB; AMP: 0,125; gain: 1000.

6.2.2 Silberhaltige Gläser

Die EPR-spektroskopische Analyse aktivierter Silber-haltiger Gläser ergab, dass die zuvor den NBO-Lochzentren zugeschriebenen Signale bei $g = 2,009$ und $g = 2,003$ auch in diesem Fall identifiziert werden können (Abbildung 6.7a). Wie bereits erwähnt, konnten diese Zentren auch anhand ihrer charakteristischen UV-Vis-Absorption in den aktivierten Silbergläsern nachgewiesen werden (Abbildung 6.3). Desweiteren kann im EPR-Spektrum eine Bande bei $g = 1,950$ detektiert werden, die den TE-Zentren zugeordnet wurde. (Abbildung 6.7b). Bis zu diesem Punkt gibt es daher ausschließlich Übereinstimmungen zwischen den EPR-Spektren der Gold-, Silber- und undotierten Glasproben. Darüberhinaus tauchen jedoch im Spektrum des Silberhaltigen Glases noch zusätzliche Signale auf. So können zwei Doublets mit einer Aufspaltung von ungefähr 70 mT identifiziert werden (Abbildung 6.8a). Ähnliche Banden wurden beispielsweise in γ -bestrahlten Silber-haltigen Zeolithen^[169], Phosphat-^[60] und Silicatgläsern^[168] sowie röntgenbestrahlten Natron-Kalk-Silicatgläsern^[170] detektiert und den Silberatomen zugeordnet. Kasai und McLeod Jr. studierten die EPR-Spektren von Silberatomen bei 4 K, die in Neon, Argon-, Krypton- und Xenonmatrices eingebettet waren.^[171] Die beschriebenen charakteristischen Aufspaltungen der Spektren wurden

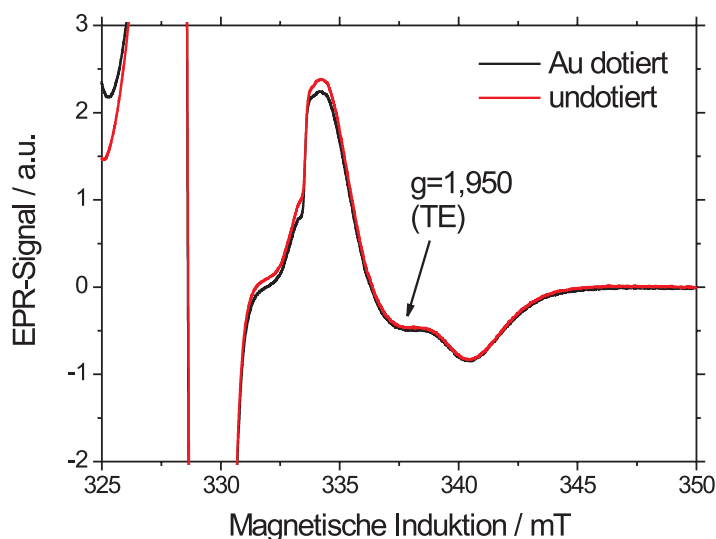


Abbildung 6.5: Normierte EPR-Spektren synchrotronaktivierter Au-dotierter und undotierter Gläser bei 77 K; 20 dB; AMP: 1,000; gain: 1000.

auch in diesen Matrices gefunden (Abbildung 6.8b). Im Übrigen stimmen die Spektren auch sehr gut mit denen der Gasphase aus einem Atomstrahlexperiment überein.^[172] Die Doubletts können den beiden Isotopen des Silbers ^{107}Ag (natürliche Häufigkeit: 51 %, Kernspin $I = \frac{1}{2}$) und ^{109}Ag (49 %, $I = \frac{1}{2}$) zugeordnet werden. Die Aufspaltung in Doubletts erfolgt aufgrund der Multiplizität $M = 2I + 1$. Die größere Linienbreite der Signale der Glasproben liegt zum einen an der höheren Messtemperatur von 77 K, aber hauptsächlich daran, dass die Silberatome in einer amorphen Glasmatrix verschiedene Plätze besetzen können und aus dieser Anisotropie eine inhomogene Verbreiterung der Signale resultiert. In einer Kryptonmatrix weisen die EPR-Linien ebenfalls flache Schultern auf, die durch eine schwache Kopplung der Kernspins der Kryptonatome ($I = \frac{1}{2}$) mit denen der Silberatome verursacht werden. Im Vergleich zum Kupferatom ist die Beeinflussung jedoch relativ gering. So werden im EPR-Spektrum der Kupferatome in einer Neonmatrix sehr viele neue Linien detektiert, die von einer sehr starken magnetischen Wechselwirkung mit der Matrix herrühren.^[171] An dieser Stelle lässt sich festhalten, dass nach der Synchrotronaktivierung im Glas Silberatome vorliegen, deren EPR-Spektren mit den Spektren Edelgasmatrix-isolierter Silberatome sehr gut vergleichbar sind. Die Hyperfeinkopplungskonstante A beträgt

KAPITEL 6. DIE ERZEUGUNG VON GOLDDIMEREN UND SILBERATOMEN MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG

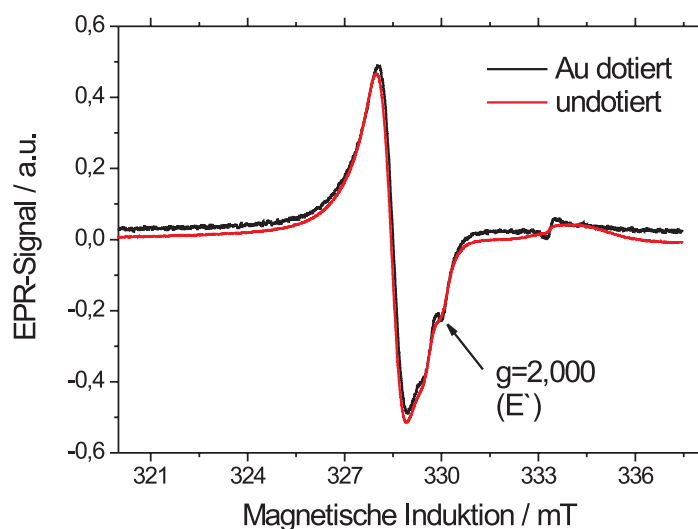


Abbildung 6.6: Normierte EPR-Spektren synchrotronaktivierter Au-dotierter und undotierter Gläser bei 77 K; 40 dB; AMP: 0,125; gain: 1000.

im Glas für ^{107}Ag 1766 MHz und stimmt damit sehr gut mit dem Wert in der Argonmatrix (1809,5 MHz) oder in der Gasphase (1713 MHz) überein. Demnach kann die Beeinflussung der Spindichte durch die Glasmatrix in diesem Fall durchaus mit dem geringen Einfluss einer Edelgasmatrix oder sogar der Gasphase verglichen werden. Es liegen folglich in der Glasmatrix „freie“, d.h. ungebundene Ag^0 -Atome vor. Die Hyperfeinkopplungskonstanten und g -Faktoren von Silberatomen in den verschiedenen Matrices sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Matrix	$A(^{107}\text{Ag})/\text{MHz}$	g	Ref.
NCS-Glas	1766	2,014	diese Arbeit
Ne	1734,7	2,0023	[171]
Ar	1809,5	1,9998	[171]
Kr	1777,2	1,9942	[171]
Xe	1728,9	1,9922	[171]
Gasphase	1713		[172]

Tabelle 6.1: EPR-Daten von Silberatomen in verschiedenen Matrices bzw. in der Gasphase (Atomstrahl).

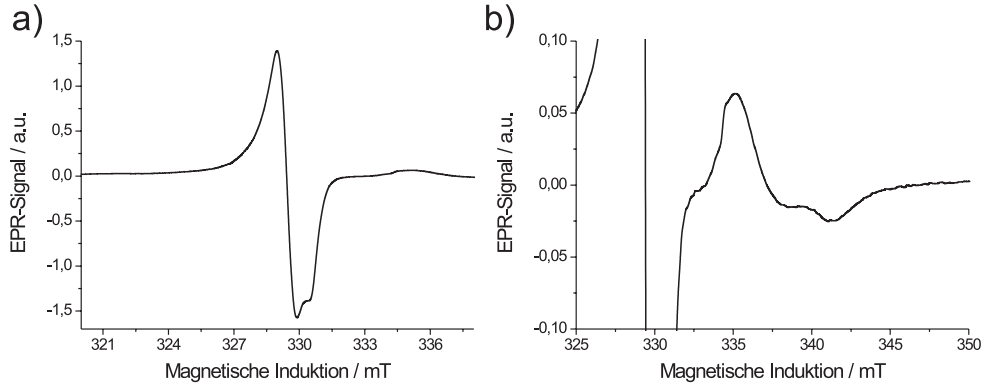


Abbildung 6.7: EPR-Spektren eines synchrotronaktivierten Silber-haltigen Glases bei 77 K, 20 dB, AMP: 0,125, gain: 1000.

Neben den beschriebenen Doublets kann im EPR-Spektrum eines synchrotronaktivierten Silber-haltigen Glases ein Peak bei ca. 320 mT identifiziert werden (Abbildung 6.8a). Allerdings ist dieses Signal fast vollständig durch das Spektrum der NBO-Lochzentren überdeckt. Wurde die Probe für 10 Minuten bei 300°C getempert, so nahm die Defektkonzentration deutlich ab. Dies kann durch die Intensitätsminderung der entsprechenden EPR-Signale nachvollzogen werden (Abbildung 6.9). Es wird aber auch deutlich, dass der zuvor erwähnte Peak bei 320 mT zu einem Doublet mit einem anisotropen g -Faktor ($g_{\parallel} = 2,27$, $g_{\perp} = 2,04$) gehört. Dieses Signal wurde auch in γ -bestrahlten Silber-haltigen Zeolithen,^[169] Phosphat-^[60] und Silicatgläsern^[168] beobachtet und ist charakteristisch für die paramagnetische Spezies Ag^{2+} .

6.2.3 Diskussion über das Fehlen goldspezifischer EPR-Signale

Im Gegensatz zum Silber konnten in einem synchrotronaktivierten Gold-haltigen Glas keine paramagnetischen Goldspezies identifiziert werden. Für die in einer Edelgasmatrix isolierten Goldatome wurden vier Linien im EPR-Spektrum beobachtet, die bei einem Kernspin von $\frac{3}{2}$ auch zu erwarten wären.^[171] Bei der EPR-spektroskopischen Untersuchung von Goldatomen auf MgO(001)-Filmen wurde ebenfalls dieses charakteristische Quadruplett gefunden, allerdings ist der isotrope Fermi-Kontaktanteil A_{iso} mit 1405 MHz nur etwa halb so groß wie der entsprechende Wert von 3053 MHz, der für Goldatome in der Gasphase ermittelt wurde.^[172] Dieser kann durch eine Ver-

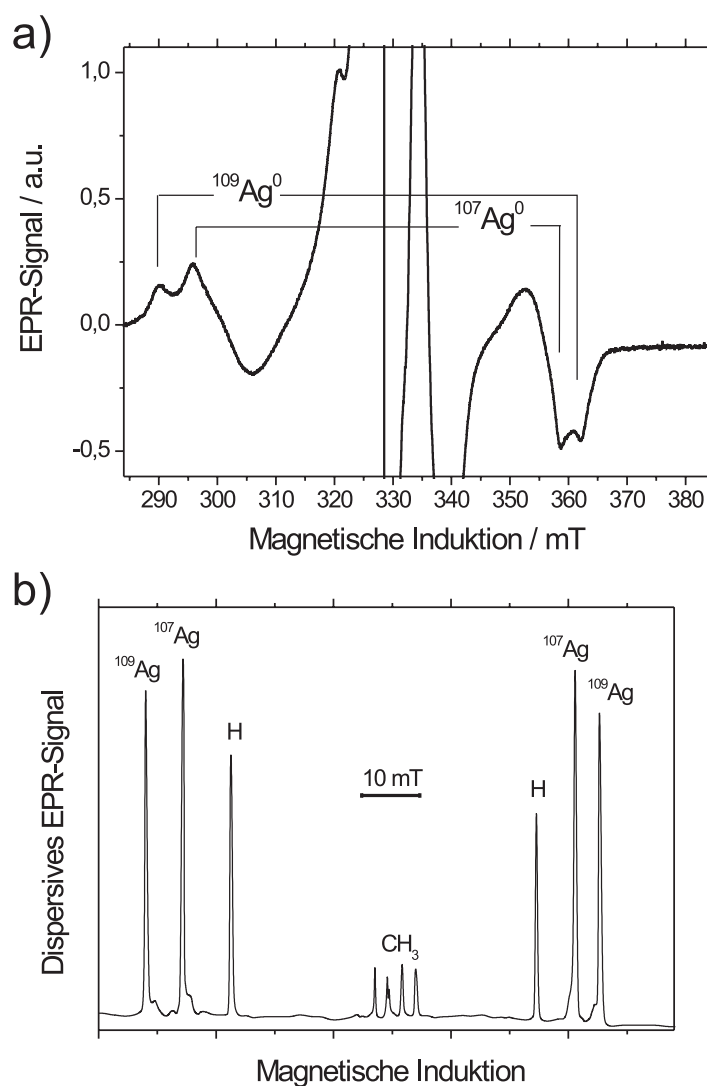


Abbildung 6.8: a) EPR-Spektrum eines synchrotronaktivierten Silberhaltigen Glases bei 77 K, 20 dB, AMP: 0,5, gain: 1000. b) EPR-Spektrum von Silberatomen in einer Argonmatrix bei 4 K aus Referenz^[171]. Die Signale von H-Atomen und CH_3 -Radikalen sind ebenfalls beschriftet.

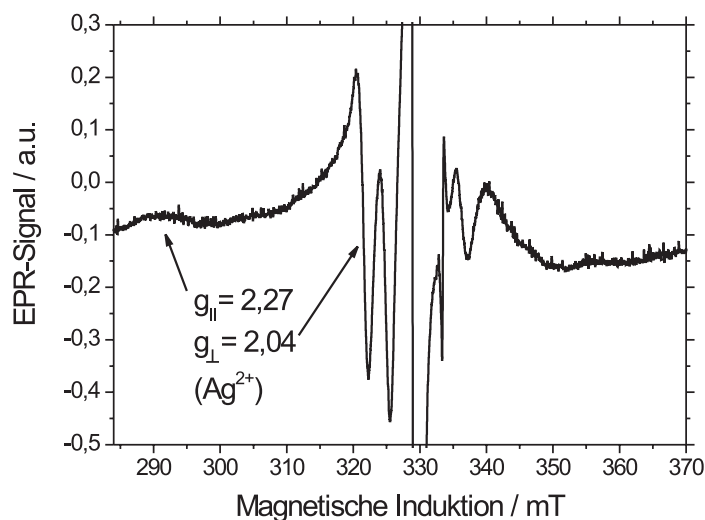


Abbildung 6.9: EPR-Spektrum eines synchrotronaktivierten Silber-haltigen Glases, für 10 min bei 300°C getempert, aufgenommen bei 77 K; 20 dB; AMP: 0,5; gain: 1000.

ringerung des s-Charakters des ungepaarten Elektrons durch die Hybridisierung mit 5d-Orbitalen aber auch durch eine Bindung mit 2p-Orbitalen von Sauerstoffatomen der Oberfläche begründet werden.^[173] Von Gold-haltigen Gläsern wurden dagegen bisher keine EPR-Spektren, die Goldatomen zugeordnet werden könnten, veröffentlicht. Dies kann zum einen an der geringen Löslichkeit des Goldes in diesen Matrices liegen. So konnten die hier untersuchten Natron-Kalk-Silicatgläser mit maximal 100 ppm Gold dotiert werden, ohne dass sich bereits nach dem Schmelzen größere Goldagglomerate bildeten, die das Glas trüb färbten. Dieser Wert ist etwas kleiner als die Silberkonzentration von 300 ppm in den Gläsern, bei denen Silberatome durch EPR nachgewiesen werden konnten. Die Nachweisempfindlichkeit der X-Band-EPR-Spektroskopie liegt bei ungefähr 10^{11} - 10^{12} Spins/cm³. Die Goldatomdichte im Glas beträgt ca. $5 \cdot 10^{18}$ Goldatome/cm³ und liegt damit deutlich oberhalb der Nachweisgrenze, selbst wenn nur ein geringer Teil in Form isolierter Atome vorliegen sollte. Auch durch die Messung in flüssigem Helium bei einer Temperatur von 4 K oder die Bestrahlung und anschließende Messung jeweils bei 77 K konnten keine goldspezifischen Signale detektiert werden. Bei der Bestrahlung bei 77 K konnte sogar, wie auch in einem undotierten Glas, das charakteristische EPR-Doublett von H-Atomen

gemessen werden, die sich offenbar durch die Bestrahlung bilden und bei 77 K noch nicht rekombinieren oder oxidiert werden (Abbildung 6.10). Das Erwärmen auf Raumtemperatur führt dagegen zum Verschwinden dieser Signale. Weil also selbst die H-Atome im Glas nachgewiesen werden konnten, ist das Fehlen goldspezifischer EPR-Banden wahrscheinlich nicht mit der geringen Nachweisempfindlichkeit zu begründen.

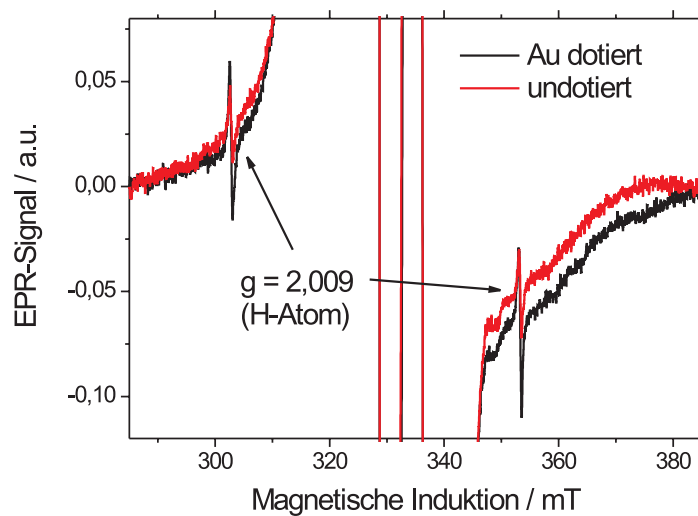


Abbildung 6.10: EPR-Spektren eines aktivierten Gold-haltigen und aktivierten undotierten Glases, bestrahlt und gemessen bei 77 K; aufgenommen mit 20 dB; AMP: 0,125; gain: 1000.

Interessanterweise können paramagnetische Goldspezies auch in anderen Matrices nur mit großen Schwierigkeiten identifiziert werden. Intensiv untersucht wurde dieses Phänomen in Gold-dotiertem Silicium. Während ein isoliertes Pt^- in dieser Matrix durch EPR eindeutig detektiert werden konnte, blieb der Nachweis des isoelektronischen Au^0 durch EPR lange Zeit aus.^[174;175] Dieses Phänomen wurde von Anderson auf einen quantenmechanischen Tunneffekt des Goldatoms zwischen verschiedenen elektronischen Konfigurationen zurückgeführt.^[176;177] Son et al. behaupten jedoch, dass sie zum ersten Mal ein EPR-Signal dem isolierten Goldatom in Silicium zuordnen konnten.^[178] Die Autoren untersuchten Silber-dotiertes Silicium, welches eine sehr geringe Menge an Gold enthielt (0,1 % der Silberkonzentration). Neben den paramagnetischen Silberspezies identifizierten sie ein EPR-Zentrum mit orthorhombischer Symmetrie, einem Kernspin von $I = \frac{3}{2}$ und einem

Elektronenspin von $S = \frac{1}{2}$, das sie einem isolierten Au^0 zuschrieben. Sie erklärten die bisherigen Nachweisschwierigkeiten mit einer starken Tendenz des Goldes Paare zu bilden. Dieses würde aber dadurch verhindert, dass alle möglichen Reaktionspartner durch die hohe Konzentration an Silberatomen abgefangen werden. Unter diesen Umständen sollen isolierte Goldatome im EPR-Spektrum sichtbar sein. Diese Befunde könnten daher eine Erklärung geben, warum im Natron-Kalk-Silicatglas ebenfalls keine isolierten Atome vorliegen. Für eine abschließende Interpretation müssen jedoch noch alternative Methoden wie die Photolumineszenzspektroskopie herangezogen werden, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt vorgestellt werden sollen.

6.3 Photolumineszenzspektroskopie

6.3.1 Goldhaltige Gläser

Bei der Anregung eines synchrotronaktivierten Gold-dotierten Glases im UV-Bereich zwischen 300 und 400 nm konnte eine rote Lumineszenz beobachtet werden (Abbildung 6.11a). Diese Emission wurde bisher noch nicht im Zusammenhang mit Gold-dotierten glasartigen Materialien beschrieben. Silber- und undotierte aktivierte Proben zeigten diese Lumineszenz ebenfalls nicht. Im Konfokal-Fluoreszenzmikroskopbild kann man erkennen, dass lediglich der aktivierte Bereich des Gold-haltigen Glases rot luminesziert, während im nicht aktivierten Bereich nur blaues gestreutes Anregungslicht sichtbar ist (Abbildung 6.11b).

Im entsprechenden Photolumineszenzspektrum kann eine Bande mit einem Maximum bei 753 nm detektiert werden (Abbildung 6.12). Das dazugehörige Anregungsspektrum weist drei Maxima bei 330, 360 und 375 nm auf (Abbildung 6.13a). Der letztgenannte Peak wird durch eine Beugung zweiter Ordnung am Gittermonochromator aufgrund der Detektion des Lumineszenzlichts bei 750 nm verursacht. Es soll aber auch erwähnt sein, dass die bei $\lambda \leq 350$ nm beginnende Absorption des Glases sowie einiger Defektzentren (TE- und E'-Zentren) das Anregungsspektrum in diesem Bereich beeinflusst und damit zu einer Verringerung der Intensität und evtl. auch bathochromen Verschiebung der Banden führen kann. Dieser Effekt wurde durch eine Absorptionskorrektur berücksichtigt und verursacht nachweislich eine Verringerung der Bandenintensität im Wellenlängenbereich um 300 nm (Abbildung 6.13a). Weil die Extinktion für $\lambda \leq 300$ nm sehr groß wird und die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes eingeschränkt ist, kann für diesen Bereich keine Korrektur vorgenommen werden, so dass dieser Effekt daher bei der anschließenden Diskussion berücksichtigt werden muss.

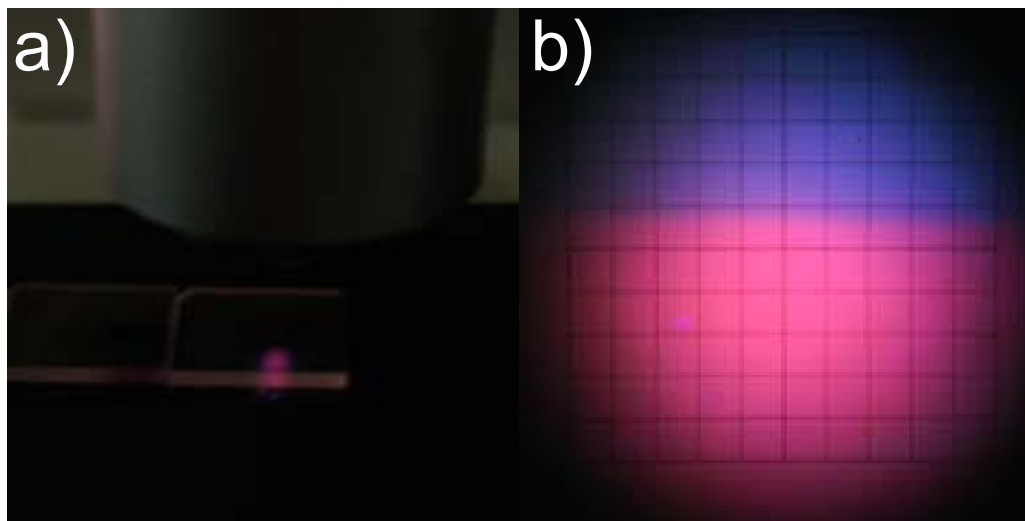


Abbildung 6.11: a) Photographie eines synchrotronaktivierten Goldglases unter Anregung mit der 366 nm Linie einer Quecksilber-Lampe. b) Konfokal-Fluoreszenzmikroskopbild desselben Glases (rot: lumineszierender aktivierter Bereich; blau: gestreutes Anregungslicht im nicht aktivierten Bereich.)

Mit Hilfe einer Gauß-Analyse kann das korrigierte Anregungsspektrum in insgesamt sechs Gaußfunktionen zerlegt werden, deren Maxima bei 243, 320, 333, 361, 375 und 383 nm liegen. Dominiert wird das Spektrum von der Gaußfunktion mit dem Maximum bei 320 nm, das zweitintensivste Signal liegt bei 361 nm. Diese Werte sind vergleichbar mit den Absorptionspeaks bei 305 und 360 nm der Gold-haltigen Glasproben (Abbildung 6.2a), wobei die Differenz zwischen den jeweils ersten Datenpunkten vermutlich mit der bereits diskutierten Eigenabsorption des Glases und der damit verbundenen bathochromen Verschiebung der Anregungsmaxima begründet werden kann.

Die zeitaufgelöste Lumineszenz wurde durch Anregung mit einer gepulsten Xenon-Lampe gemessen. Die Abklingkurve konnte mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst und eine Lebensdauer von $26 \mu\text{s}$ bestimmt werden (Abbildung 6.14). Weil die instrumentelle Responsefunktion durch eine monoexponentielle Funktion mit einer Lebensdauer von $22 \mu\text{s}$ beschrieben wird, könnte der Wert der 753 nm-Emission auch kleiner sein. Für die Anregung mit einem Titan:Saphir-Laser, der Pulse mit einer Frequenz von ca. 82 MHz liefert, und die Detektion durch Einzelphotonenzählung ist die Lumineszenz jedoch deutlich zu langlebig, um einen Wert mit dieser Methode bestimmen zu können. Das bedeutet aber, dass die Lebensdauer deutlich größer als 100 ns sein muss. Daher scheint der ermittelte Wert $\tau = 26 \mu\text{s}$ realistisch zu sein.

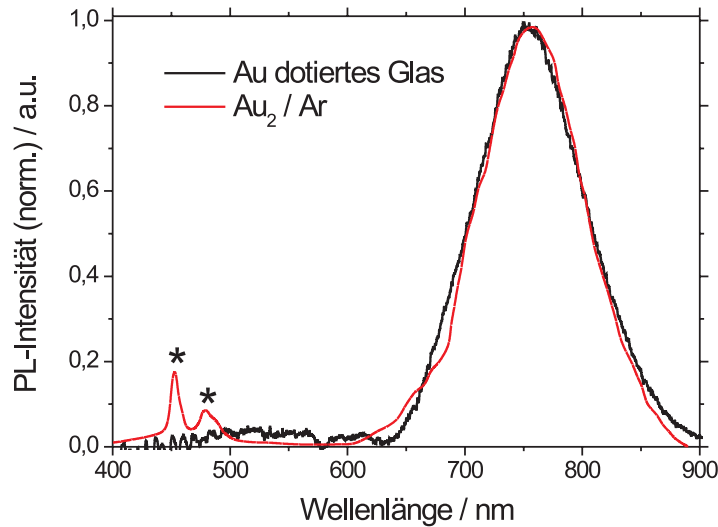


Abbildung 6.12: Photolumineszenzspektren eines synchrotronaktivierten Gold-dotierten Glases ($\lambda_{exc} = 337$ nm) und von Golddimeren isoliert in Argon ($\lambda_{exc} = 305$ nm).^[33] Die mit * markierten Peaks wurden den Goldatomen zugeordnet.

6.3.2 Diskussion der PL-Spektren

Für die Interpretation dieser Daten und die Identifikation des Lumineszenzzentrums muss zunächst geklärt werden, ob es sich hierbei um die Emission einer Goldspezies handelt oder ob auch alternative Luminophore, die sich im Glas durch die Synchrotronaktivierung gebildet haben, wahrscheinlich sind. Als Ausgangskomponente für die Golddotierung ist Gold(III)-chlorid verwendet worden. Um einen Einfluss der Chloridionen auf die optischen Eigenschaften auszuschließen, wurde das Glas alternativ mit Gold(I)-cyanid dotiert. Weil derart hergestellte Gold-haltige Glasproben ebenfalls die charakteristische rote Lumineszenz nach Bestrahlung zeigten, kann dieser Einfluss daher negiert werden. Andere Verunreinigungen wie beispielsweise Mn, Zr, Cu oder Fe könnten theoretisch ebenfalls im Glas lumineszieren. Nach der Verwendung von Glasausgangsstoffen mit einem sehr hohen Reinheitsgrad konnten diese Elemente in einer RFA-Analyse jedoch nicht mehr nachgewiesen werden. Weil die Lumineszenzintensität unabhängig vom Anteil dieser Elemente war, ist deren Beitrag zur roten Lumineszenz nicht sehr wahrscheinlich.

In einem Silicatglas selbst gibt es verschiedene Zentren, die ebenfalls

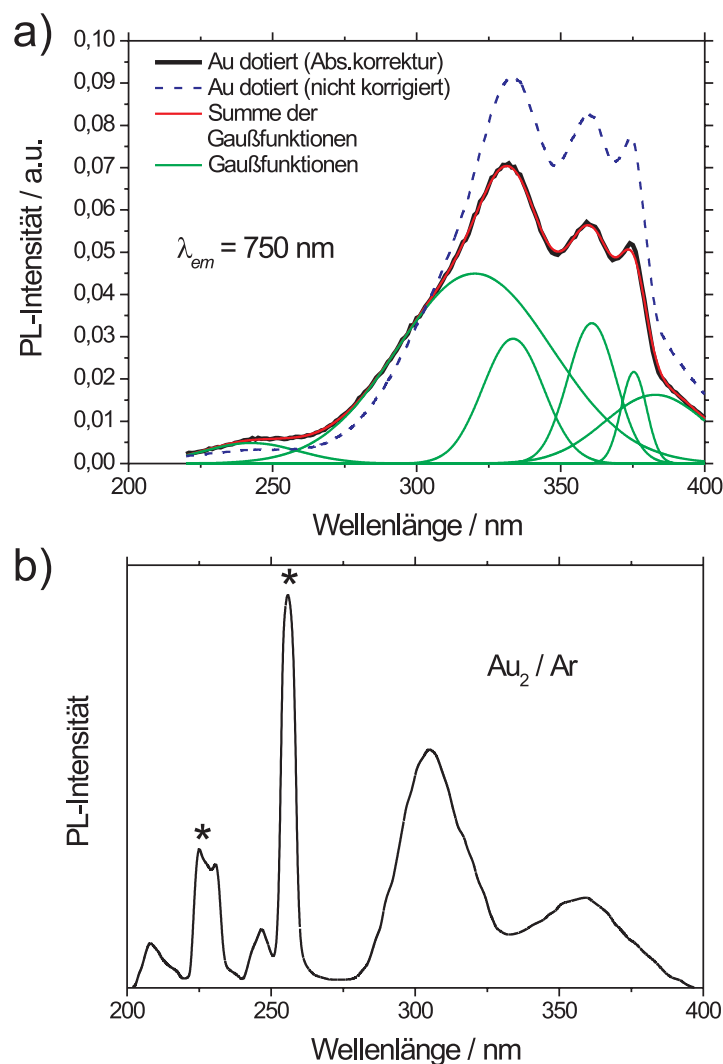


Abbildung 6.13: a) Anregungsspektrum eines synchrotronaktivierten Gold-dotierten Glases ($\lambda_{em} = 750 \text{ nm}$) mit und ohne Absorptionskorrektur sowie das Ergebnis der Gauß-Analyse. b) Anregungsspektren von Golddimeren isoliert in Argon aufgenommen mit einem 418 nm Langpassfilter.^[33] Die mit * markierten Peaks wurden den Goldatomen zugeordnet.

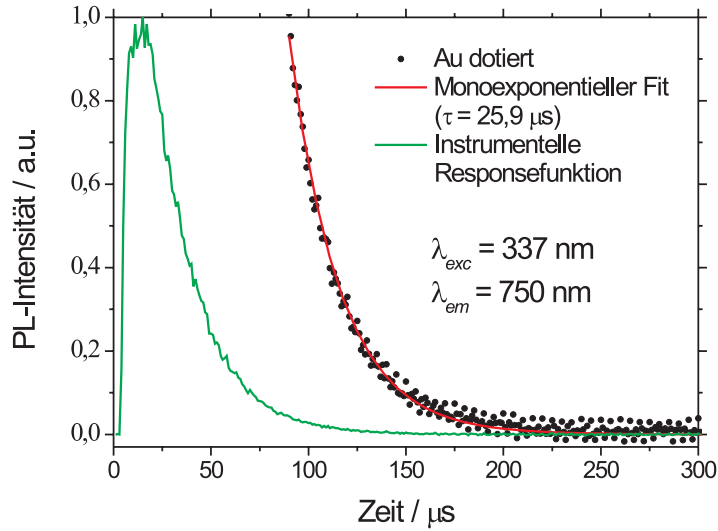


Abbildung 6.14: Lumineszenzabklingkurve eines Gold-dotierten Glases, monoexponentieller Fit und die instrumentelle Responsefunktion. Die Kurven wurden mit 90 bzw. 1 μs Verzögerung bezüglich des Anregungspulses der Xenon-Lampe aufgezeichnet, um die Sättigung des Detektors durch Anregungslicht zu vermeiden.

lumineszieren können. Dazu gehört das diamagnetische Defektzentrum Si ODC(II) (*oxygen deficiency-related center*, ODC), das einer Sauerstoffvakanz, einer Sauerstoffdivakanz oder einem zweifach-kordinierten Siliciumatom entspricht.^[45;179] Dieses Defektzentrum emittiert im Bereich um 290 und 450 nm mit einer Lebensdauer von 4,4 ns bzw. 10,2 ms und entspricht daher nicht der beim synchrotronaktivierten Goldglas beobachteten roten Lumineszenz. Das Si ODC(I)-Zentrum, welches durch eine Si-Si-Bindung charakterisiert ist, sollte ebenfalls als Luminophor ausgeschlossen werden können, weil es in einem ähnlichen Spektralbereich wie das ODC(II)-Zentrum emittiert.^[45;179] Das paramagnetische Lochzentrum NBOHC luminesziert in einem Bereich um 650 nm mit einer Lebensdauer von 10-20 μs bei Anregung mit 620 und 260 nm und ist daher am ehesten mit den optischen Daten des aktivierten Goldglases zu vergleichen.^[45;179;180] Im Übrigen wird ein solches Zentrum auch im Zusammenhang mit Oberflächenzentren (*surface states*)²

²Für die Lumineszenz von Siliciumnanopartikeln werden jedoch auch Si=O Bindungen,^[181] Sauerstoffvakanz^[182] und exzitonsche Zustände (*self-trapped excitons*,

an Siliciumnanopartikeln mit oxidierte Oberfläche oder auf porösem Silicium diskutiert, deren Lumineszenz ebenfalls in diesem Wellenlängenbereich liegt.^[182;184] Wie bereits zuvor beschrieben, können die NBO-Lochzentren tatsächlich im UV-Vis-Absorptions- (Abbildung 6.2) und EPR-Spektrum (Abbildung 6.4) der synchrotronaktivierten Gläser identifiziert werden. Diese liegen jedoch im undotierten Glas in der gleichen Konzentration wie im Gold-dotierten Glas vor, so dass diese Ursache für die rote Lumineszenz ebenfalls sehr unwahrscheinlich ist. In Natron-Kalk-Silicatgläsern gibt es darüberhinaus noch eine charakteristische Emission, die einem lokalisierten Zustand, dem L-Zentrum, zugeordnet wird.^[45;50] Unter einem L-Zentrum versteht man eine Silanolatfunktion, an welche ein Natriumion gebunden ist, $\equiv\text{Si-O-Na}$. Diese Gruppe luminesziert zwischen 300 und 600 nm, wobei die Anregung bei Wellenlängen ≤ 250 nm erfolgen muss. In einem nachfolgenden Kapitel wird gezeigt, dass die untersuchten Natron-Kalk-Silicatgläser tatsächlich diese Emission zeigen, das L-Zentrum aber offensichtlich aufgrund der Anregungs- und Emissionswellenlängen nicht für die rote Lumineszenz bei 750 nm der Gold-haltigen Gläser verantwortlich ist.

Basierend auf den Tatsachen, dass die 753 nm-Emission ausschließlich in Gold-haltigen Proben auftritt und keine Übereinstimmung mit der Lumineszenz plausibler intrinsischer (Defekt-)Zentren gefunden wird, kann geschlossen werden, dass die rote Emission sehr wahrscheinlich durch eine Gold-haltige Spezies hervorgerufen wird. Antonietti et al. deponierten Goldatome und -dimere auf amorphe SiO_2 -Oberflächen und untersuchten die Absorption mit *cavity ringdown spectroscopy*.^[185;186] Dabei stellte sich durch Vergleich der Spektren mit von TD-DFT-Rechnungen vorhergesagten Absorptionen verschiedener Gold-Defektspezies heraus, dass die Goldatome und -dimere stabile Komplexe mit $\equiv\text{Si-O}^-$ und $\equiv\text{Si-O}\cdot$ bilden und zwischen 400 und 700 nm absorbieren. Leider wurde bisher jedoch weder die Absorption im Bereich zwischen 200 und 400 nm, in dem isolierte Goldatome und -dimere und auch die aktivierten Goldgläser verstärkt absorbieren, noch die Lumineszenz dieser Spezies auf den Oberflächen untersucht, so dass ein direkter Vergleich der experimentellen Daten noch nicht möglich ist.

Die Lumineszenz isolierter Goldatome, -dimere und -trimere wurde bisher nur in der Edelgasmatrix studiert.^[33;187;188] Ein Goldatom in einer Argonmatrix zeigt beispielsweise eine sehr scharfe Lumineszenz bei 454 nm und eine schwächere bei 815 nm, jeweils unter Anregung zwischen 225 und 255 nm.^[33] Alternativ wurden Goldcluster auch in Lösung durch Liganden stabilisiert und charakterisiert. Die optischen Eigenschaften dieser Teilchen wurden bisher jedoch erst ab dem Pentamer beschrieben.^[38–41] SAXS-Messungen, die STE)^[183] diskutiert.

im nachfolgenden Kapitel vorgestellt werden, haben gezeigt, dass in den aktivierten Goldgläsern keine Nanopartikel enthalten sind, so dass nur Teilchen für die Lumineszenz in Frage kommen, die aus deutlich weniger als 30 Atomen bestehen. Anhand der Silberatome und der dazugehörigen EPR-Spektren konnte zuvor bereits gezeigt werden, dass diese sowohl in der Glas- als auch in der Edelgasmatrix in isolierter Form und relativ unbeeinflusst von der Matrix vorliegen, so dass der Vergleich zwischen diesen Matrices auch bei weiteren Untersuchungen sinnvoll erscheint. Die Gegenüberstellung der bekannten Lumineszenz- und Anregungsspektren von Goldpartikeln mit den Daten des aktivierten Goldglases führt tatsächlich zu der eindeutigen Feststellung, dass ausschließlich die Spektren des Edelgasmatrix-isolierten Golddimers mit den Anregungs- und Lumineszenzspektren des Glases übereinstimmen. In der Abbildung 6.12 sind die Photolumineszenzspektren bei ähnlichen Anregungswellenlängen der Glasprobe und des Golddimers in einer Argonmatrix vergleichend dargestellt. So emittiert Au_2 in einer Argonmatrix bei 757 nm. Auffallend ist, dass sowohl die Lage als auch die Form der Banden exzellent übereinstimmen. Das Emissionsmaximum des Goldglases ist im Vergleich zum Au_2 in der Argonmatrix um lediglich 4 nm hypsochrom verschoben. Eine ähnliche Lumineszenz mit einem Maximum bei 750 nm wurde für Golddimere in einer Kryptonmatrix gefunden.^[187] Der Vergleich der Anregungsspektren bestätigt ebenfalls die getroffene Zuordnung (Abbildung 6.13). In einer Argonmatrix wurden so für das Golddimer Anregungsspektren mit zwei schwächeren Maxima bei 209 und 246 nm und zwei ausgeprägten Maxima bei 305 und 357 nm gemessen.^[33] Diese Daten liegen im Übrigen in einem ähnlichen Bereich wie die Absorptionsmaxima bei 198, 208, 317 und 365 nm, die von Ozin und Klotzbücher für Au_2 in einer Argonmatrix ermittelt wurden.^[32] In der Kryptonmatrix betragen die Maxima der Anregungsspektren 212, 250, 298 und 347 nm.^[187] Die Gauß-Analyse des Anregungsspektrums eines aktivierten Goldglases ergab, dass das Spektrum dominiert wird von zwei Banden bei 320 und 361 nm. Diese Werte stimmen sehr gut mit den intensivsten Peaks des Edelgasmatrix-isolierten Golddimers überein. Und auch das Maximum des Gold-dotierten Glases bei 243 nm ist vergleichbar mit den Banden bei 246 und 250 nm von Au_2 in der Argon- bzw. Kryptonmatrix. Aufgrund der zuvor beschriebenen Eigenabsorption des Glases bei $\lambda \leq 300$ nm wird wahrscheinlich die in den Edelgasmatrices beobachtete Absorption bei 209 nm (Ar) und 198 nm (Kr) im Glas unterdrückt. Im Absorptionsspektrum des aktivierten Gold-haltigen Glases wurden die Maxima bei 305 und 360 nm zuvor ebenfalls einer Goldspezies zugeordnet (Abbildung 6.2a). Diese Werte würden damit noch besser mit den Anregungsmaxima von Au_2 in der Argonmatrix^[33] bei 305 und 357 nm bzw. in der Kryptonmatrix^[187] bei 298 und 347 nm übereinstimmen. Dies alles berücksichtigend, ist es aufgrund der bei-

nahe perfekten Übereinstimmung zwischen den Absorptions- und Emissionsdaten aktivierter Gold-dotierter Gläser und Edelgasmatrix-isolierter Golddimere sehr wahrscheinlich, dass sich im Glas nach der Synchrotronaktivierung Golddimere gebildet haben. Dies würde wiederum erklären, warum die Goldatome im EPR-Spektrum nicht nachweisbar waren und die Beobachtung in den Siliciummatrices bestätigen, dass Goldatome meist diamagnetische Paare bilden und sich dadurch der EPR-spektroskopischen Analyse entziehen.

Zur Überprüfung der Golddimer-Hypothese lohnt es sich darüberhinaus, die optischen Glasmatrixdaten mit Werten aus der Gasphase zu vergleichen. Bishea und Morse untersuchten Au_2 im Molekularstrahl mit resonanter Zwei-Photonen-Ionisierung (R2PI) und ermittelten fünf angeregte Zustände in einem Wellenzahlenbereich zwischen 16600 und 25700 cm^{-1} oberhalb des Grundzustandes $X^1\Sigma_g^+$.^[189] Für den Vergleich mit den Absorptions- und Anregungsspektren sind die zwei intensivsten Dimerübergänge $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A0_u^+$ und $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B0_u^+$ relevant, denen die 0-0 Übergänge bei 19643 cm^{-1} (509 nm) und 25684 cm^{-1} (389 nm) zugeschrieben wurden. Es ist nahe liegend, die 361 nm-Bande im Anregungsspektrum dem letztgenannten Übergang zuzuordnen. Ein entsprechender Vorschlag wurde ebenfalls von Harbich et al.^[187] sowie Klotzbücher und Ozin^[32] für die Absorption des Golddimers bei 347 nm in Krypton bzw. 365 nm in Argon gemacht. Der $B0_u^+$ -Zustand kann am besten durch ein Ionenpaar Au^+Au^- beschrieben und im Grenzfall der vollständigen Übertragung eines Elektrons zwischen den beiden Goldatomen durch die Schreibweise $\text{Au}^+, 5d^{10}6s^0, ^1S_0 + \text{Au}^-, 5d^{10}6s^2, ^1S_0$ ausgedrückt werden. $X \rightarrow B$ entspricht daher einem Charge-Transfer-Übergang zwischen dem kovalent gebundenen Grundzustand und dem angeregten Ionenpaarzustand. Ein mit dem $X \rightarrow A$ Gasphasenübergang vergleichbarer Wert von 509 nm wurde weder für die Edelgasmatrix noch für die Glasmatrix gefunden. Auf der Basis von Lebensdauermessungen der angeregten Zustände schätzten Bishea und Morse die Oszillatorenstärke für diesen Übergang mit $f \approx 0,05$ ab, wohingegen diese für den $X \rightarrow B$ Übergang mit $f \approx 0,13$ mehr als doppelt so groß ist.^[189] Das vollständige Fehlen dieser Absorption bei matrixisolierten Golddimeren kann damit jedoch auch nicht erklärt werden. Eine Deutung dieses Phänomens könnte die Stabilisierung bzw. Destabilisierung der angeregten Zustände durch die umgebende Matrix sein, insbesondere weil sich der $B0_u^+$ - und der $A0_u^+$ -Zustand hinsichtlich ihrer Polarität deutlich unterscheiden.

Zu den Zuständen, die energetisch höher als der $B0_u^+$ -Zustand liegen, gibt es bisher keine Daten aus der Gasphase. Wang et al. berechneten jedoch mit TD-DFT die vertikalen Anregungsenergien (*vertical excitation energy*, VEE) des Golddimers und ordneten den von Klotzbücher und Ozin^[32] ermittelten

Absorptionen bei 317 und 208 nm die 5d-6s-Übergänge $1\delta_g - 2\sigma_u$ [Termsymbol $^1\Delta_u$; VEE: 3,204 eV (387 nm)] und $1\sigma_g - 2\sigma_u$ [Termsymbol $^1\Sigma_u$; 5,498 eV (226 nm)] zu,^[190] denen wiederum die Daten der Anregungsspektren des aktivierten Goldglases bei 320 und 243 nm entsprechen könnten.

Die Emission bei 753 nm kann in Analogie zu den Überlegungen zum Edelgasmatrix-isolierten Au_2 einem $X^1\Sigma_g^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$ Übergang zugeschrieben werden. Mit TD-DFT-Rechnungen wurde für den Singulett-Triplett-Übergang $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ eine vertikale Anregungsenergie von 1,875 eV (661 nm) ermittelt.^[190] Die Verknüpfung der roten Photolumineszenz mit einem angeregten Triplett-Zustand ist auch deshalb plausibel, weil Morse und Bishea für den angeregten Zustand $a^3\Sigma_u^+$ Au_2 eine außergewöhnlich lange Lebensdauer von ca. 40 μs bestimmt haben.^[189] Diese würde wiederum sehr gut mit der 26 μs Lebensdauer der 753 nm Emission des synchrotronaktivierten Goldglases übereinstimmen, insbesondere wenn bedacht wird, dass eine etwas geringere Lebensdauer durch konkurrierende strahlungslose Prozesse, Wechselwirkungen mit der Glasmatrix und aufgrund der Messung bei Raumtemperatur statt im „kalten“ Ultraschall-expandierten Molekularstrahl leicht zu erklären ist. Mit R2PI wurde für den 0-0 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ Übergang des Au_2 ein Wert von 16630 cm^{-1} (601 nm) bestimmt. Die Lumineszenzbande des Edelgas- und Glasmatrix-isolierten Au_2 beginnt an der kurzwelligen Seite bei ungefähr 650 nm. Die Differenz von 50 nm würde einer matrixbedingten spektralen Rotverschiebung von 8 % entsprechen und wäre damit auch mit der relativen Verschiebung (jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen) zwischen der Absorption des Golddimers in der Glasmatrix bei 361 nm und in der Gasphase bei 389 nm vergleichbar. Eine plausible Erklärung für die Rotverschiebung ist jedoch auch ein Übergang aus dem $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand in höher liegende Schwingungsniveaus von $X^1\Sigma_g^+$.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass auf der Grundlage von Lumineszenz-, Anregungs-, Absorptions-, und Lebensdauerdaten und dem Vergleich mit Werten aus Edelgasmatrices, der Gasphase sowie quantenmechanischen Berechnungen die Photolumineszenz eines aktivierten Goldhaltigen Glases mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit Golddimeren zugeordnet werden kann. Die Daten der Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren von Golddimeren in verschiedenen Matrices bzw. in der Gasphase sind in Tabelle 6.2 wiedergegeben.

Interessanterweise lumineszieren Thiolat-stabilisierte Goldcluster unterschiedlicher Größe fast ausschließlich in einem Energiebereich um 1,5 eV (um 800 nm) (Abbildung 3.5), der damit auch im Energiebereich der Golddimerlumineszenz liegt. Jadzinsky et al. stellten jüngst die erste Kristallstrukturanalyse eines Thiolat-stabilisierten Au_{102} -Clusters vor.^[126] Mit dieser Studie

Sy NCS(Au)-Glas Abs./Anr. (nm)	Au ₂ /Ar Abs. ^[32] /Anr. ^[33] (nm)	Au ₂ /Kr Anr. ^[187] (nm)	Au ₂ (Gasphase) 0-0-Übergang ^[189] (nm)	Zuordnung
-/243	198/209	212		
305/320	208/246	250		
360/361	317/305	298		$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B0_u^+$
	365/357	347	389	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A0_u^+$
			500	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A0_u^+$
Em. (nm)	Em. ^[33] (nm)	Em. ^[187] (nm)	0-0-Übergang ^[189] (nm)	
	286	280		
	325			
		660		
753	757	750	601	$X^1\Sigma_g^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$
		815		

Tabelle 6.2: Maxima der Absorptions- (Abs.), Anregungs- (Anr.) und Emissionsspektren (Em.) von Goldclimern in verschiedenen Matrices bzw. in der Gasphase (R2PI-Messung) und der Vergleich mit den entsprechenden Werten eines synchrotronaktivierten Goldglases (Sy NCS(Au)-Glas) sowie die Zuordnung der intensivsten Banden zu plausiblen elektronischen Übergängen eines Goldclimers.

konnte gezeigt werden, dass der Kern dieses Clusters aus einem Decaeder besteht, der aus 79 Goldatomen aufgebaut ist. Die übrigen Atome bilden eine äußere Schale, die sehr stark mit den Thiolatgruppen wechselwirkt. Im bisherigen Standardmodell ist man davon ausgegangen, dass die Schwefelatome der Thiolatliganden relativ schwach mit den dichtest gepackten Goldatomen an der Clusteroberfläche wechselwirken. Die neuen Erkenntnisse weisen jedoch eher darauf hin, dass die Oberflächenatome teilweise aus der Atompackung herausgelöst werden, an bis zu zwei Thiolatgruppen binden können, die resultierende Bindung relativ stark polarisiert oder sogar ionischer Natur ist und die Goldatome damit eine positive Ladung tragen können. Dies bedeutet aber, dass auch bei der Bewertung der Lumineszenzeigenschaften dieser Thiolat-stabilisierten Cluster die Oberflächenatome berücksichtigt werden müssten. So könnten die ähnlichen Emissionsenergien verschieden großer Goldteilchen und die Ähnlichkeit mit den Eigenschaften z.B. der Golddimere auf der Grundlage der optischen Eigenschaften dieser Goldoberflächenatome erklärt werden.

6.3.3 Silberhaltige Gläser

Die Spezies Ag^+ in SrB_4O_7 -,^[191] Phosphat-,^[192;193] und Silicatgläsern^[194] emittiert bei Anregung mit ungefähr 235 nm blaues Licht mit einem Maximum von ca. 330-370 nm. Die Anregungs- und Emissionsspektren werden in Verbindung gebracht mit dem $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s^1$ Übergang. Weil die Lumineszenzlebensdauer ca. 20 μs beträgt, wird der Triplett-Singulett-Übergang $4d^9 5s^1(^3D) \rightarrow 4d^{10}(^1S_0)$ für die Emission diskutiert.^[191;194]

Die untersuchten Natron-Kalk-Silicatgläser wurden mit AgNO_3 dotiert, so dass die Ag^+ -Lumineszenz in den unbestrahlten Proben maximal sein sollte. Die Anregung mit 235 nm führt tatsächlich zu einer Photolumineszenz mit einem Maximum bei 340 und einer Schulter bei 380 nm (Abbildung 6.15). Nach der Synchrotronaktivierung nimmt diese Emission deutlich ab. Tempern bei 300°C führt wiederum zu einer geringen Zunahme der Lumineszenz. Diese Phänomene können mit Hilfe der Ergebnisse der EPR-Spektroskopie wie folgt erklärt werden: Durch die Bestrahlung werden Ag^+ - zu Ag^{2+} -Ionen durch die Reaktion mit Lochzentren oxidiert bzw. durch die Reaktion mit Elektronenzentren zu Ag^0 reduziert. Die Temperprozesse könnten zu einer geringen Reoxidation der Silberatome bzw. einer Reduktion der Ag^{2+} - zu Ag^+ -Ionen führen. Die leichte Zunahme der Emission könnte aber auch durch die Verringerung der von den Defektzentren hervorgerufenen Absorption um 400 nm und dem damit verbundenen Rückgang der Lumineszenz-Reabsorption verursacht sein.

In Analogie zum Gold-dotierten Glas wurde auch ein aktiviertes Silber-

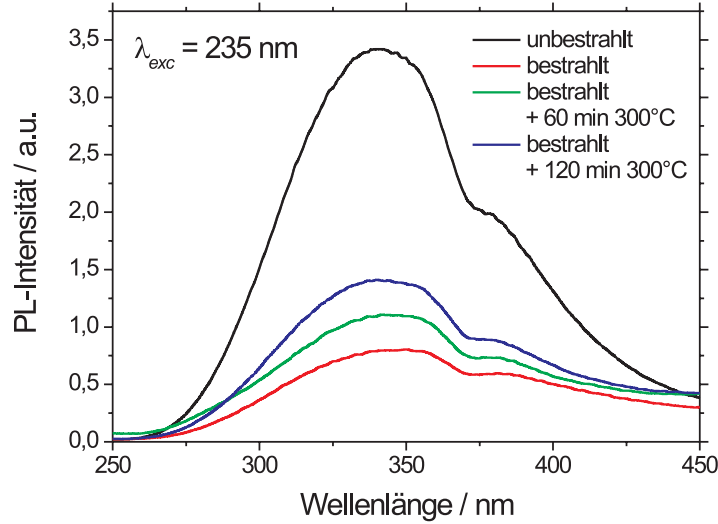
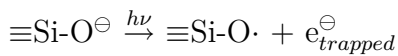
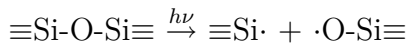


Abbildung 6.15: Photolumineszenzspektren eines Silber-haltigen Glases bei Anregung mit 235 nm vor und nach der Synchrotronaktivierung sowie nach Tempern bei 300°C.

haltiges Glas mit der 337,1 nm-Linie eines N₂-Lasers bestrahlt. Dabei stellte sich heraus, dass diese Proben sehr intensiv weiß lumineszieren. Weil diese Emission durch das Tempern bei 300°C noch deutlich zunimmt, soll dieses Phänomen im Zusammenhang mit dem Wachstum der Nanopartikel im folgenden Kapitel behandelt werden.

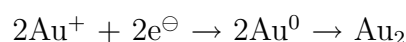
6.4 Zusammenfassung

Die UV-Vis-Absorptions- und EPR-spektroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, dass durch die Synchrotronbestrahlung der Natron-Kalk-Silicatgläser die Lochzentren E' ($\equiv \text{Si}\cdot$), NBOHC ($\equiv \text{Si-O}\cdot$) und das Elektronenzentrum TE ($\text{e}_{trapped}^-$) entstehen, die beispielsweise durch folgende Prozesse generiert werden können:



KAPITEL 6. DIE ERZEUGUNG VON GOLDDIMEREN UND SILBERATOMEN MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG

Wagner et al. haben durch Mößbauerspektroskopie gezeigt, dass das Gold in einem unbehandelten (d.h. weder getemperten noch bestrahlten) Glas immer in der Oxidationstufe +1 vorliegt, unabhängig davon, ob die Dotierung mit einem Au^{3+} - oder einem Au^+ -Salz erfolgte.^[54] Daraus und aus den Ergebnissen der Photolumineszenzspektroskopie folgt, dass die Gold(I)-Ionen in den bestrahlten Gläsern mit den entstehenden freien und getrappten Elektronen zu neutralen Goldatomen kombinieren und anschließend mit einem zweiten Goldatom ein Dimer bilden, welches bei 753 nm luminesziert:



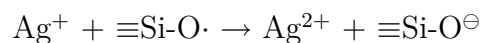
Gold(I)-Verbindungen wie beispielsweise $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ bilden in Lösung, aber auch in Zeolithen, sehr oft Dimere oder höher agglomerierte Komplexe aufgrund der ausgeprägten Aurophilie des Goldes und der damit verbundenen bevorzugten Ausbildung von Gold(I)-Gold(I)-Kontakten.^[195–198] Daher sollte auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass sich bereits in der Glasschmelze Au^+ -Dimere gebildet haben. Eine synchrotronaktivierte Reduktion dieser Spezies würde dann ebenfalls zu den neutralen Golddimeren führen, die in der Photolumineszenz beobachtet wurden:



Die Auswertung der UV-Vis-Absorptions-, EPR- und Photolumineszenzspektren Silber-haltiger Gläser zeigte, dass das Silber vor der Bestrahlung im Glas als Ag^+ vorliegt. Die Bestrahlung führt zu der Reaktion von freien und getrappten Elektronen mit den Silber(I)-Ionen und damit zur Bildung neutraler Silberatome:



Weiterhin entstehen Ag^{2+} -Ionen durch die Kombination von Ag^+ mit den Lochzentren, z.B. nach der Reaktionsgleichung:



Kapitel 7

Photolumineszenz- Energietransfer durch atomare Edelmetallpartikel

Nachdem im vorherigen Kapitel die Entstehung von Golddimeren und Silberatomen durch Synchrotronstrahlung beschrieben wurde, sollen in diesem Abschnitt die Untersuchungen zum Wachstum von Gold- und Silbernanopartikeln und die damit verbundenen linearen Photolumineszenzphänomene vorgestellt und interpretiert werden.

7.1 Goldhaltige Gläser

7.1.1 UV-Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie

Wie in der Referenz^[164] gezeigt werden konnte, führt das Tempern synchrotronaktivierter Gold-haltiger Gläser für 45 min bei 550°C zum Wachstum von Goldnanopartikeln. Diese sind über die charakteristische rubinrote Färbung der Probe (Abbildung 6.1b) und die dazugehörige Oberflächenplasmonenresonanz des Goldes bei 540 nm im UV/Vis-Absorptionsspektrum (Abbildung 7.1a) nachweisbar. Diese Gläser lumineszieren jedoch nicht. Es sollte daher im Folgenden die Frage geklärt werden, inwieweit durch kürzeres Tempern kleinere, atomare Goldpartikel erzeugt werden können, die evtl. zur Lumineszenz angeregt werden können.

Wird die Extinktion der Probe im Verlauf der thermischen Behandlung bei 550°C verfolgt, so kann man feststellen, dass die Absorption der Defektzentren, die durch die Synchrotronstrahlung im Glas generiert wurden,

bereits nach kürzester Temperzeit (<1 min) nicht mehr nachweisbar ist (Abbildung 7.1a). Die Gläser sind daher nach dem kurzzeitigen Tempern farblos. Nach ungefähr 10 min thermischer Behandlung kann eine leichte Zunahme der Absorption zwischen 300 und 500 nm beobachtet werden. Die Oberflächenplasmonenabsorption des Goldes bei 540 nm ist nach ca. 30 min zum ersten Mal zu erkennen. Anschließend nimmt die Absorption in diesem Bereich deutlich zu, bis sich nach ungefähr 45 min die Extinktion fast nicht mehr verändert.

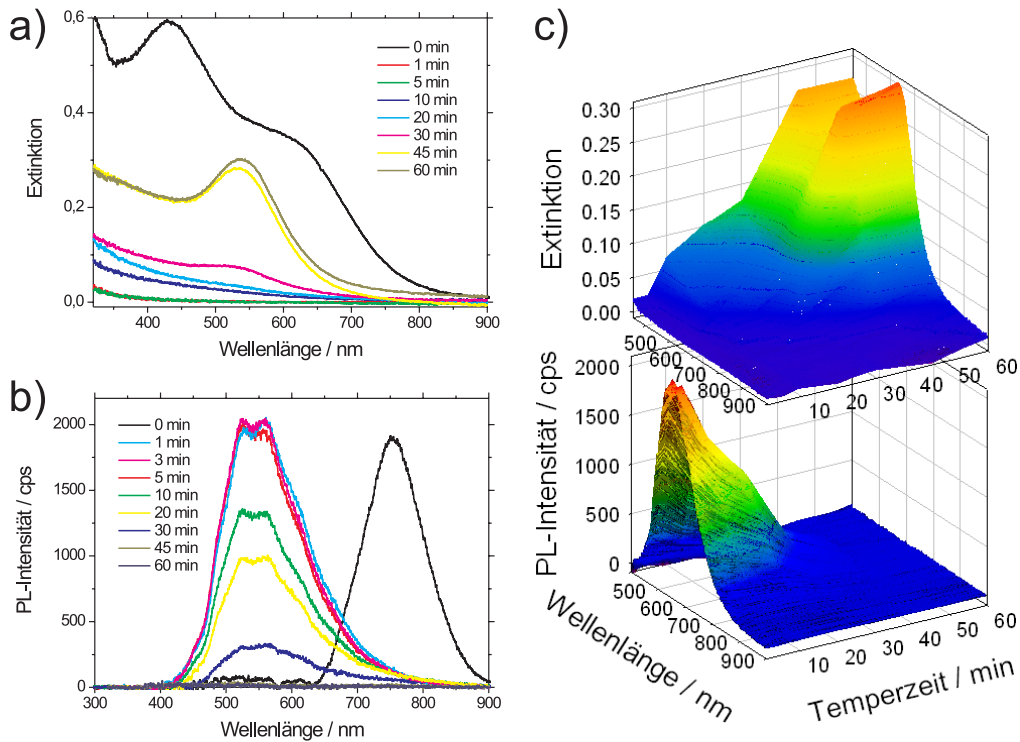


Abbildung 7.1: UV-Vis-Absorptions- (a) und Photolumineszenzspektren (b) sowie deren 3-dimensionale Darstellung (c) eines synchrotronaktivierten Gold-haltigen Silicatglases im Verlauf des Temperns bei 550°C.

Während die aktivierten Gläser vor dem Tempern bei Anregung mit der 337,1 nm Linie des N_2 -Lasers rot lumineszieren, emittieren Proben, die weniger als 10 Minuten bei 550°C getempert wurden, intensiv grünes Licht (Abbildung 7.2a). Im Konfokal-Fluoreszenzmikroskopbild kann man erkennen, dass ausschließlich der aktivierte Bereich zur Lumineszenz angeregt werden kann (Abbildung 7.2b). Aus der photolumineszenzspektroskopischen Analyse

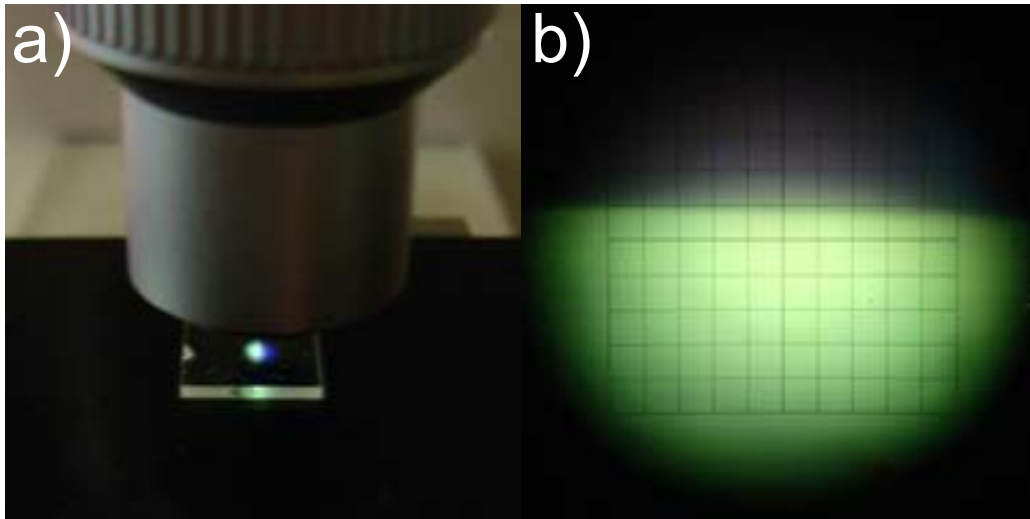


Abbildung 7.2: a) Photographie eines synchrotronaktivierten Goldglases unter Anregung mit der 366 nm Linie einer Quecksilber-Lampe nach 10 min Tempern bei 550°C. b) Konfokal-Fluoreszenzmikroskopbild desselben Glases, Anregung bei 366 nm.

der Gold-dotierten Gläser wird ersichtlich, dass bereits nach einminütigem Tempern die rote Emission nicht mehr angeregt werden kann und stattdessen eine breitbandige Lumineszenz zwischen 400 und 800 nm mit Maxima bei 525 und 555 nm beobachtet wird (Abbildung 7.1). Die Intensität der Lumineszenz verändert sich auch nach fünfminütiger thermischer Behandlung nicht, nimmt aber nach ungefähr 10 min deutlich ab und ist nach 45 min im Spektrum nicht mehr nachweisbar. In der dreidimensionalen Auftragung der Absorption und der Lumineszenz gegen die Temperzeit kann man erkennen, dass der „Sprung“ in der Photolumineszenz zwischen 5 und 10 min synchron mit einer erstmaligen leichten Zunahme der Absorption verläuft. Die zweite drastische Verringerung der Emission zwischen 20 und 30 min geht einher mit der beginnenden Absorption bei 540 nm, die der Oberflächenplasmonenresonanz von Goldnanopartikeln zugeordnet wurde.

Werden die grün lumineszierenden Gold-haltigen Gläser mit einem gepulsten N₂-Laser über mehrere Minuten bestrahlt, so kann eine signifikante Abnahme der Emissionsintensität beobachtet werden. Dies bedeutet offensichtlich, dass die Bestrahlung zum Ausbleichen des Lumineszenzzentrums führt (Abbildung 7.3). Interessanterweise induziert die Bestrahlung nicht nur eine Verringerung der Photolumineszenzintensität zwischen 400 und 600 nm, sondern auch das Auftreten einer neuen Bande bei 700-900 nm. Dieser Peak entspricht höchstwahrscheinlich dem Maximum bei 753 nm, welches in akti-

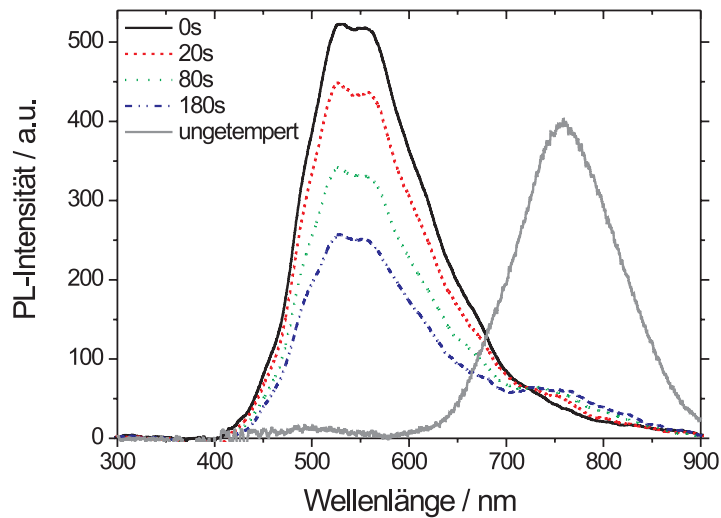


Abbildung 7.3: Photolumineszenzspektren eines aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Goldglases nach einer bestimmten Zeit der Anregung mit einem gepulsten Stickstofflaser bei 337 nm sowie das Spektrum eines ungetemperten aktivierten Goldglases zu Beginn der Anregung bei 337 nm.

vierten ungetemperten Goldgläsern beobachtet und dem Golddimer zugeordnet wurde. Die beiden Banden sind zudem durch einen isosbestischen Punkt bei 723 nm miteinander verknüpft. Offenbar wird durch die Bestrahlung eine Photoreaktion unter Erzeugung des Golddimers initiiert.

Das Anregungsspektrums eines für 5 min bei 550°C getemperten, synchrotronaktivierten Goldglases ist durch drei Maxima bei 240, 298 und 340 nm charakterisiert (Abbildung 7.4). Durch eine Gauß-Analyse kann dieses Spektrum in insgesamt vier Banden mit Maxima bei 241, 298, 343 und 390 nm zerlegt werden.

Die Messung der Lumineszenzlebensdauer erfolgte sowohl durch Anregung mit einem 82 MHz-Ti:Saphir-Femtosekundenlaser und Einzelphotonenzählung als auch durch die Anregung mit einer gepulsten Xenon-Lampe und der Messung des zeitaufgelösten Signals im Mikrosekundenbereich. Mit der erstgenannten Detektionsmethode konnte keine Abnahme der Emissionsintensität innerhalb des 12 ns Zeitrahmens zwischen den Laserpulsen festgestellt werden, so dass die Lebensdauer offensichtlich viel größer als 100 ns ist. Mit der zweiten Technik konnte dagegen eine Abklingkurve aufgenommen werden (Abbildung 7.5). Der monoexponentielle Fit ergab eine Lebensdauer

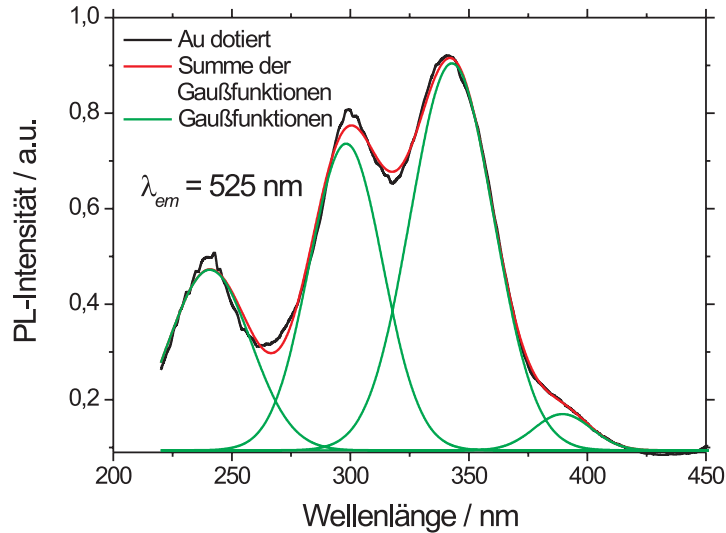


Abbildung 7.4: Anregungsspektrum eines synchrotronaktivierten Gold-dotierten Glases, für 5 min bei 550°C getempert und das Ergebnis der Gauß-Analyse.

von 26 μ s.

Die Lumineszenzquantenausbeute dieser Probe wurde direkt mit einer Ulbricht-Kugel und einem Fluorimeter unter Anregung bei 355 nm und Integration des PL-Spektrums zwischen 365 und 720 nm gemessen. Als Werte wurden in einer Doppelbestimmung die Ausbeuten $\Phi_1 = 0,030$ und $\Phi_2 = 0,036$ ermittelt, so dass die Quantenausbeute mit 3 % angegeben werden kann.

7.1.2 SAXS-Spektroskopie

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass synchrotronaktivierte Goldgläser zu Beginn des Temperns bei 550°C intensiv grün lumineszieren. Diese charakteristische Emission nimmt im Verlauf der thermischen Behandlung ab und kann schließlich nach 45 min nicht mehr nachgewiesen werden. Zur Deutung dieser optischen Eigenschaften ist es von Bedeutung, die mittlere Größe der Goldpartikel nach den verschiedenen Temperzeiten zu kennen. Deshalb wurden die Teilchenradien in den Gläsern mit Kleinwinkelröntgenstreuung (*small angle X-ray scattering*, SAXS) bestimmt. Es wurden Streukurven von nicht aktivierten und aktivierten Gold-dotierten Gläsern nach 1,

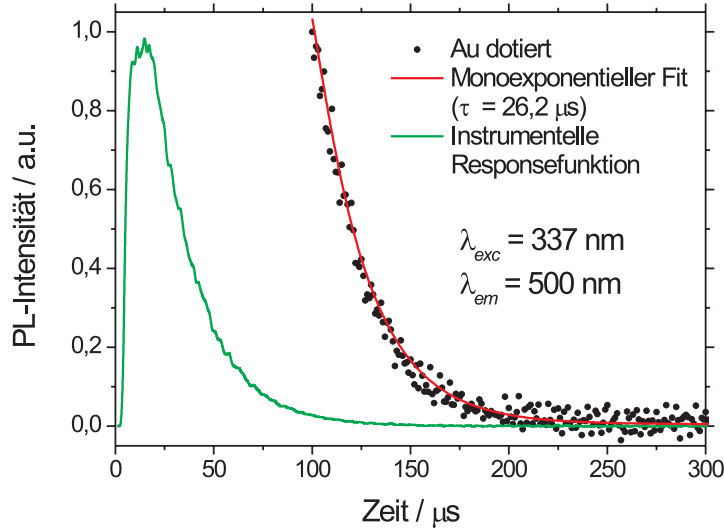


Abbildung 7.5: Lumineszenzabklingkurve eines aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Gold-dotierten Glases, monoexponentieller Fit und die instrumentelle Responsefunktion. Die Kurven wurden mit 100 bzw. 1 μ s Verzögerung bezüglich des Anregungspulses der Xenon-Lampe aufgezeichnet, um die Sättigung des Detektors durch Anregungslicht zu vermeiden.

3, 5, 10, 20, 30, 45 und 60 min thermischer Behandlung aufgezeichnet. Weil es sich bei den untersuchten Proben um die bereits mit optischer Spektroskopie untersuchten Gläser handelte, können die Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden.

In Abbildung 7.6 sind die Streukurven nach den unterschiedlichen Temperzeiten dargestellt. Aus den Messungen geht hervor, dass die SAXS-Daten zu Beginn der thermischen Behandlung lediglich die Streuung der reinen Glasmatrix widerspiegeln. Proben, die nicht aktiviert waren oder Proben ohne Golddotierung zeigen ebenfalls nur diese Glasstreuung, unabhängig von der thermischen Behandlung. Nach zehnminütigem Tempern kann in den aktivierten Goldgläsern dagegen zum ersten Mal eine schwache Kleinwinkelstreuung wahrgenommen werden, die sich vom Untergrund abhebt. Im weiteren Verlauf wird eine signifikante Zunahme des SAXS-Signals, insbesondere im Bereich $q \leq 2 \text{ nm}^{-1}$, registriert. Der größte Anstieg kann zwischen 30 und 45 min Temperzeit verzeichnet werden.

Die Auswertung der SAXS-Daten erfolgte durch eine nichtlineare Kurvenanpassung. Unter der Annahme einer Log-Normal-Teilchengrößenverteilung

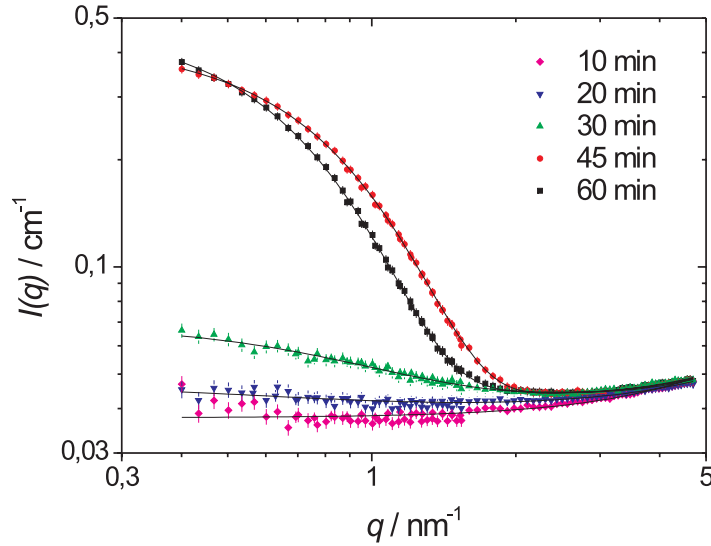


Abbildung 7.6: SAXS-Streukurven aktivierter Gold-haltiger Gläser, getempert bei 550°C für verschiedene Zeiten. Die Symbole entsprechen den Datenpunkten, die durchgezogenen Kurven der nichtlinearen Kurvenanpassung.

sowie unter der Voraussetzung, dass die streuenden Partikel durch Kugeln beschrieben werden können, sind die mittleren Teilchenradien, Volumenkonzentrationen sowie die mittleren Teilchenzahldichten aus den Streukurven nach unterschiedlichen Temperzeiten ermittelt worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.7 zusammengefasst. Weil sich die Streukurve nach zehnmütigem Tempern nur wenig von der vor der thermischen Behandlung unterscheidet, sind die ermittelten Teilchenzahlen und -größen mit einem großen Fehler behaftet. Als mittlerer Goldclusterradius wurde nach 10 min Tempern ein Wert von $R = 0,25$ nm ermittelt. Dies entspräche unter der Voraussetzung, dass die makroskopische Dichte des Goldes auch für kleine Teilchen gilt, einem Au_4 -Cluster. Diese Zuordnung soll jedoch aufgrund der geringen Signalintensität nur als grobe Abschätzung verstanden werden. Darüberhinaus basiert die Datenauswertung auf der Annahme kugelförmiger Teilchen. Diese Voraussetzung konnte durch TEM-Messungen an Teilchen, die größer als ein Nanometer sind, auch bestätigt werden.^[164] Bei den kleinsten atomaren Clustern ist die Teilchenform im Glas jedoch nicht bekannt.

Im weiteren Verlauf der thermischen Behandlung kann der mittlere Teilchenradius aufgrund einer höheren Teilchenzahldichte und einer ansteigenden

Clustergröße mit deutlich größerer Sicherheit angegeben werden. So beträgt dieser nach 20 min $R = (0,5 \pm 0,5)$ nm, nach 30 min $R = (0,7 \pm 0,5)$ nm, nach 45 min $R = (2,0 \pm 0,1)$ nm und nach 60 min Tempern $R = (2,3 \pm 0,1)$ nm. Die thermische Behandlung führt erwartungsgemäß zu einem Wachstum der Goldpartikel, wobei die größte Größenveränderung zwischen 30 und 45 min festgestellt werden kann. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung zu den UV-Vis-Absorptionsspektren, in denen zu diesem Temperzeitpunkt ein ähnlicher sprunghafter Anstieg der Extinktion beobachtet wird (Abbildung 7.1a).

Analysiert man die Änderung der Volumenkonzentration, so kann ein fast linearer Anstieg zwischen einer 10- und 45minütigen Temperzeit wahrgenommen werden. Nach dieser Periode ändert sich die Volumenkonzentration nur noch geringfügig. Die Volumenkonzentration an Gold beträgt nach 45 min ungefähr $8,2 \cdot 10^{-4}$ %. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ergab, dass das untersuchte Glas 48 ppm Gold enthält. Damit würde die maximal mögliche Volumenkonzentration des Goldes, die Gültigkeit der makroskopischen Dichte auch in diesem Partikelgrößenbereich vorausgesetzt, $2,0 \cdot 10^{-3}$ % betragen. Dies bedeutet, dass ca. 41 % des im Glas gelösten Goldes als Nanopartikel vorliegt. Der restliche Teil könnte entweder in Form nichtreduzierter Au^+ -Ionen oder auch größerer Partikel mit Durchmessern im Mikrometerbereich (die durch Kleinwinkelstreuung nicht mehr detektiert werden können) vorhanden sein.

Während die Volumenkonzentration zunächst ansteigt und sich schließlich auf einen konstanten Wert einpendelt, durchläuft die Teilchenzahldichte im Verlauf der thermischen Behandlung ein Maximum. So verzeichnet diese zu Beginn des Temperns einen leichten Anstieg, erreicht ihr Maximum nach 30 min bei $6,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und fällt anschließend nach 60 min auf einen Wert von $1,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ zurück.

Dieses Phänomen kann auf der Basis eines dreistufigen Wachstumsprozesses verstanden werden, wie er für das Partikelwachstum in glasartigen Materialien charakteristisch ist.^[71] Die erste Stufe zu Beginn des Clusterwachstums wird durch die so genannte Inkubationsphase beschrieben. Während dieser Zeit ist noch kein Partikelwachstum zu registrieren. Stattdessen bilden sich wahrscheinlich kleinste Partikel, die jedoch wieder zerfallen, weil sie noch nicht den kritischen Clusterradius besitzen. Im vorliegenden Fall wird diese Phase offensichtlich in den ersten 5-10 min durchlaufen. In den SAXS-Spektren können demnach nach den ersten Minuten keine Änderungen wahrgenommen werden, weil die Teilchen zu klein sind, um signifikante Kleinwinkelstreuung zu zeigen. Nach weiterem Tempern beginnt die zweite Wachstumsstufe. Nachdem die Cluster den kritischen Radius erreicht haben, können sie sich nicht mehr auflösen und das diffusionskontrollierte Clusterwachstum setzt ein. Dieser Effekt ist in den Spektren anhand einer deutlichen Zunahme der Kleinwinkelröntgenstreuung nach 10 min zum ersten Mal zu

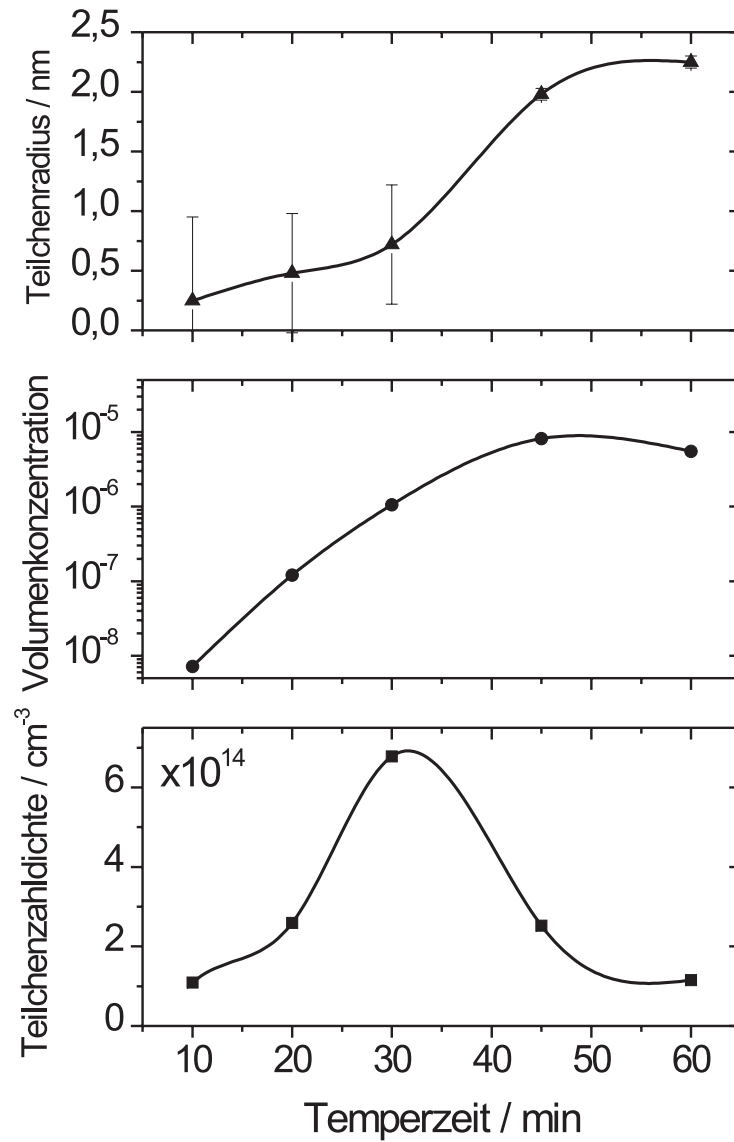


Abbildung 7.7: Mittlerer Teilchenradius (oben), Volumenkonzentration (Mitte) und Teilchenzahldichte (unten) als Funktion der Temperaturzeit bei 550°C, erhalten durch nichtlineare Kurvenanpassung der SAXS-Kurven synchrotronaktivierter, mit 48 ppm Gold dotierter Glasproben. Die durchgezogenen Linien dienen nur zur Führung der Augen.

erkennen und setzt sich bis zur 30-minütigen Temperzeit fort. Anschließend kommt es zur Clusterreifung. Diese dritte und letzte Phase wird auch als Ostwald-Reifung bezeichnet. Zur Minimierung der Oberflächenenergie wachsen nur noch die größten Partikel, während sich die kleineren auflösen. Dies führt demnach zu einer deutlichen Verringerung der Teilchenzahl, wie sie auch im SAXS-Experiment beobachtet werden konnte. Aus diesem Prozess resultieren Cluster mit einer engen Größenverteilung, deren Radius sich im weiteren Verlauf nicht mehr verändert.

In Abbildung 7.8a sind die aus den SAXS-Kurven resultierenden Log-Normal-Verteilungsfunktionen der Goldpartikelradien nach dem Tempern der Gläser bei 550°C gezeigt. Dieser Darstellung kann man neben den bereits diskutierten mittleren Goldpartikelradien R auch die Breite der Log-Normal-Radienverteilung w entnehmen, die nach 20, 30, 45 und 60 min thermischer Behandlung bei 0,57 nm ($R = 0,48$ nm), 0,44 nm (0,72 nm), 0,18 nm (1,98 nm) und 0,20 nm (2,25 nm) liegt. Daraus wird ersichtlich, dass die nach 30 min einsetzende Ostwald-Reifung zu einer deutlichen Verringerung der Verteilungsbreite und folglich zu einer relativ scharfen Größenverteilung führt.

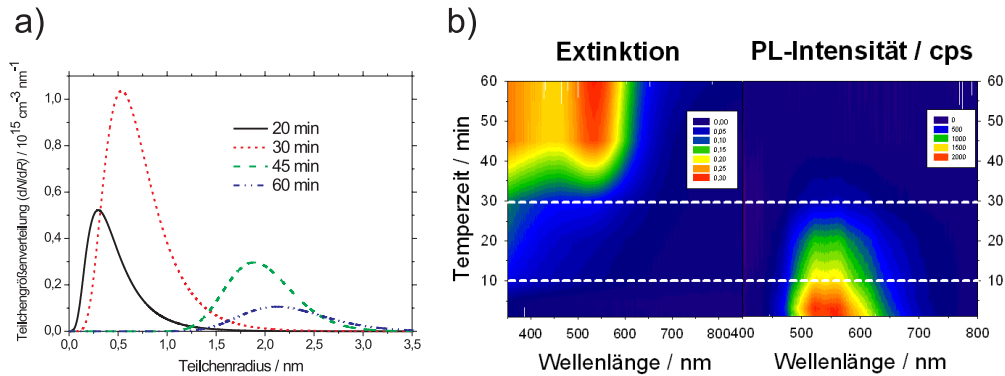


Abbildung 7.8: a) Verteilung der Goldteilchengröße in einem synchrotronaktivierten mit 48 ppm Gold dotierten Glas nach verschiedenen Temperzeiten bei 550°C; erhalten aus der Analyse der SAXS-Streukurven unter Annahme einer Log-Normal-Verteilung der Partikelradien. b) Contour-Plot der Absorptions- und Photolumineszenzspektren eines aktivierten Goldglases als Funktion der Temperzeit bei 550°C. Die gestrichelten weißen Linien markieren die Grenzen zwischen den drei Clusterwachstumsphasen.

Der Vergleich mit den Ergebnissen der optischen Spektroskopie (Abbildung 7.1) führt zu einem verbesserten Verständnis der Wachstumsprozesse im Glas. Die Clustergrößenverteilung und die optischen Spektren in Form

eines Contour-Plots mit der Markierung der drei Wachstumsphasen sind in Abbildung 7.8 zusammenfassend dargestellt. So spiegelt sich das nach 10 min einsetzende Clusterwachstum auch im Absorptionsspektrum durch einen deutlichen Anstieg der Extinktion zwischen 300 und 500 nm wider. Interessanterweise verringert sich zeitgleich die Intensität der Lumineszenz deutlich. Dies bedeutet aber, dass die grüne Emission nicht in Verbindung mit größeren Goldpartikeln ($R \geq 0,5$ nm; $N \geq 30$ Atome) zu bringen ist, sondern mit der ersten Stufe des Clusterwachstums bzw. der Inkubationsphase. Zu diesem Zeitpunkt liegen höchstens Goldcluster im Glas vor, die nur aus wenigen Atomen bestehen. Damit lässt sich diese Photolumineszenz höchstwahrscheinlich auf diese molekularen Cluster und/oder die Frühstadien der Goldpartikelbildung zurückführen. Weil nach 30 min die Oberflächenplasmonenresonanz des Goldes bei 540 nm zum ersten Mal im Absorptionsspektrum identifizierbar ist, kann diese auf Goldpartikel mit einem Radius von 0,7 nm zurückgeführt werden. Der deutliche Anstieg dieser Absorption zwischen 30 und 45 min Tempern korreliert mit einem deutlichen Clusterwachstum, so dass schließlich Partikel mit einem mittleren Radius von 2,0 nm resultieren. Dieser Effekt macht sich im Photolumineszenzspektrum durch eine deutliche Abnahme der Intensität bemerkbar, bis die grüne Emission schließlich nicht mehr nachweisbar ist. Hier ist jedoch auch die signifikant ansteigende Absorption der Nanopartikel im Wellenlängenbereich der Lumineszenz zu berücksichtigen, die zu einer Eigenabsorption der Lumineszenzphotonen führen sollte. Nach 45 min schließlich verlangsamt sich das Clusterwachstum, so dass auch im Absorptionsspektrum nur noch geringe Änderungen feststellbar sind.

Die Temperatur-, Zeit- und Strahlungsdosisabhängigkeit des Partikelwachstums

Während der Vergleich der optischen Untersuchungen mit den SAXS-Daten am besten mit Hilfe des zuvor besprochenen *ex-situ* SAXS-Experiments möglich ist, können die Parameter Temperatur, Temperzeit und Strahlungsdosis effizient durch *in-situ* SAXS-Untersuchungen verändert und deren Einfluss auf das Clusterwachstum untersucht werden. Dabei stellte sich heraus, dass die Glasprobe auch durch die Messung selbst synchrotronaktiviert wird und daher das Wachstum der Goldteilchen während des Temperns auch in nicht zuvor aktivierten Proben induziert. Daher wurde in einem Experiment auch der Einfluss der durch die *in-situ* Messung zugeführten Dosis verändert, indem das Strahlrohr zwischen den Messungen geschlossen wurde und daher die Probe nicht permanent der Strahlung ausgesetzt war. Dies bedeutet jedoch auch, dass die *in-situ* und *ex-situ* Experimente aufgrund der unter-

schiedlichen Aktivierung während des Partikelwachstums nicht miteinander verglichen werden können.

Für die *in-situ* SAXS-Experimente wurden Gläser verwendet, die laut RFA 34 ppm Gold enthielten. Zunächst wurden Proben mit SAXS untersucht, die zuvor mit $40 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ aktiviert wurden. Die durch die Messung zusätzlich zugeführte Dosis wurde wie erwähnt variiert, indem 1) während der gesamten Temperzeit bei 550°C gemessen wurde und 2) jeweils im Wechsel bei 3 min gemessen (und somit bei geöffnetem Strahlrohr getempert) und anschließend 5 min bei geschlossenem Strahlrohr ohne Messung getempert wurde, so dass die zugeführte Dosis um ca. 60 % unterhalb jener der permanent gemessenen Probe lag. Eine dritte Datenreihe wurde durch die permanente Messung einer nicht aktivierten Probe aufgenommen, um den Einfluss der Voraktivierung zu untersuchen.

Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Vergleicht man die zu Beginn aktivierte mit der nicht aktivierten Probe, so kann man feststellen, dass das Partikelwachstum durch die Voraktivierung beschleunigt wird. So wird der maximale Partikelradius $R = 0,87 \text{ nm}$ in der voraktivierten Probe bereits nach ca. 0,6 h erreicht, während sich der maximale Radius ohne Voraktivierung erst nach 1 h einstellt. Interessanterweise beträgt dieser Radius ebenfalls $R = 0,87 \text{ nm}$, so dass dieser endgültige Wert letztlich unabhängig von der Voraktivierung ist. Dagegen sind in der Probe, die zuvor zwar aktiviert, aber nicht permanent dem Messtrahl ausgesetzt war, nur Partikel mit einem Radius $R = 0,76 \text{ nm}$ vorhanden. Damit ist der Partikelradius offensichtlich abhängig von der während des Wachstums zugeführten Dosis.

Ein ähnliches Bild zeichnet sich bei der Analyse der Volumenkonzentration ab. So ist diese bei der mit Unterbrechungen untersuchten Probe, die damit die geringste Dosis erhalten hat, am niedrigsten und beträgt nach ca. einer Stunde $0,64\cdot 10^{-3} \%$. Dagegen nähert sich die Volumenkonzentration der permanent gemessenen nicht aktivierten Probe im Verlauf der thermischen Behandlung dem bereits nach weniger als einer Stunde konstanten Wert des ebenfalls permanent gemessenen aktivierten Glases von $1,13\cdot 10^{-3} \%$ an. Die theoretisch maximale Volumenkonzentration an Gold beträgt $1,42\cdot 10^{-3} \%$. Daher würden nach dem *in-situ* Experiment bei permanenter Messung ca. 80 % des Goldes in Form der Nanopartikel vorliegen. Somit ist die endgültige Volumenkonzentration genauso wie der mittlere Teilchenradius nicht von der Voraktivierung, aber von der während des Wachstums zugeführten Aktivierungsdosis abhängig.

Die Teilchenzahldichte ist im Gegensatz zum Radius und zur Volumenkonzentration auch von der Voraktivierung abhängig. So beträgt diese bei Aktivierung und permanenter Messung $40,4\cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, ohne Aktivierung

und bei permanenter Messung $38,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und mit Aktivierung aber unterbrochener Messung $34,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

In einem weiteren *in-situ* Experiment sollte die Temperaturabhängigkeit des Goldpartikelwachstums untersucht werden. Hierzu wurden nicht aktivierte Gold-dotierte Gläser bei 500, 550, 570 und 590°C im Verlauf der SAXS-Messung bei permanent geöffnetem Strahlrohr getempert. Der Auswertung in Abbildung 7.10 kann entnommen werden, dass die Wachstumsgeschwindigkeit erwartungsgemäß mit höherer Temperatur zunimmt. Deutliche Unterschiede zwischen den Temperbedingungen können in der Volumenkonzentration wahrgenommen werden. Während das Tempern bei 590°C nach einer Stunde zu einer konstanten Volumenkonzentration von $1,41 \cdot 10^{-3} \%$ führt und damit fast exakt dem maximal möglichen Wert von $1,42 \cdot 10^{-3} \%$ entspricht, liegt diese für die Behandlung bei 550°C nach 2 h bei konstanten $1,04 \cdot 10^{-3} \%$. Im Fall des Temperns bei 500°C hat sich auch nach 4 h noch keine konstante Volumenkonzentration eingestellt. Nach dieser Zeit kann ein Wert von $0,83 \cdot 10^{-3} \%$ gemessen werden.

Eine ähnliche Tendenz wird für die Temperaturabhängigkeit des Partikelradius gefunden. Kann nach 4 h bei 500°C der noch leicht ansteigende Wert $R = 0,81 \text{ nm}$ gemessen werden, so wird nach 1 h bei 550, 570 und 590°C ein konstanter Radius von 0,85 nm, 0,92 nm bzw. 0,95 nm gefunden.

Interessanterweise hängt die Teilchenzahldichte nicht von der Temperatur ab. Nach der thermischen Behandlung bei 550, 570 und 590°C kann nach einer Stunde Tempern jeweils eine Dichte von ca. $39 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt werden. Nach 4 h Tempern bei 500°C liegt dieser Wert bei $38 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und damit ebenfalls in der Nähe der zuvor diskutierten Teilchenzahldichte.

7.1.3 Diskussion des Partikelwachstumsprozesses

Die Ergebnisse der *in-situ* SAXS-Untersuchungen können wie folgt zusammengefasst und interpretiert werden: 1) Je höher die Temperatur, desto schneller verläuft der Partikelwachstumsprozess. Dieses Resultat war zu erwarten und zeigt, dass die Diffusion der Goldatome oder -ionen, die zum Wachstum der Teilchen führen, durch hohe Temperaturen beschleunigt wird. 2) Die Teilchenzahldichte ist interessanterweise nicht von der Temperatur abhängig, sondern ausschließlich von der Gesamtdosis, mit der das Glas vor oder auch während der Messung aktiviert wird. Der Zeitpunkt der Aktivierung ist jedoch ebenfalls von Bedeutung. So weisen Gläser die höchste Teilchenzahldichte auf, wenn sie zu Beginn die höchste Dosis erfahren (Voraktivierung + permanente Messung). Dieser Wert verändert sich nach relativ kurzer Temperzeit nicht mehr, auch wenn das Glas weiterhin durch die Messung aktiviert wird. Das bedeutet jedoch, dass in diesem Fall eine homogene Nukleation

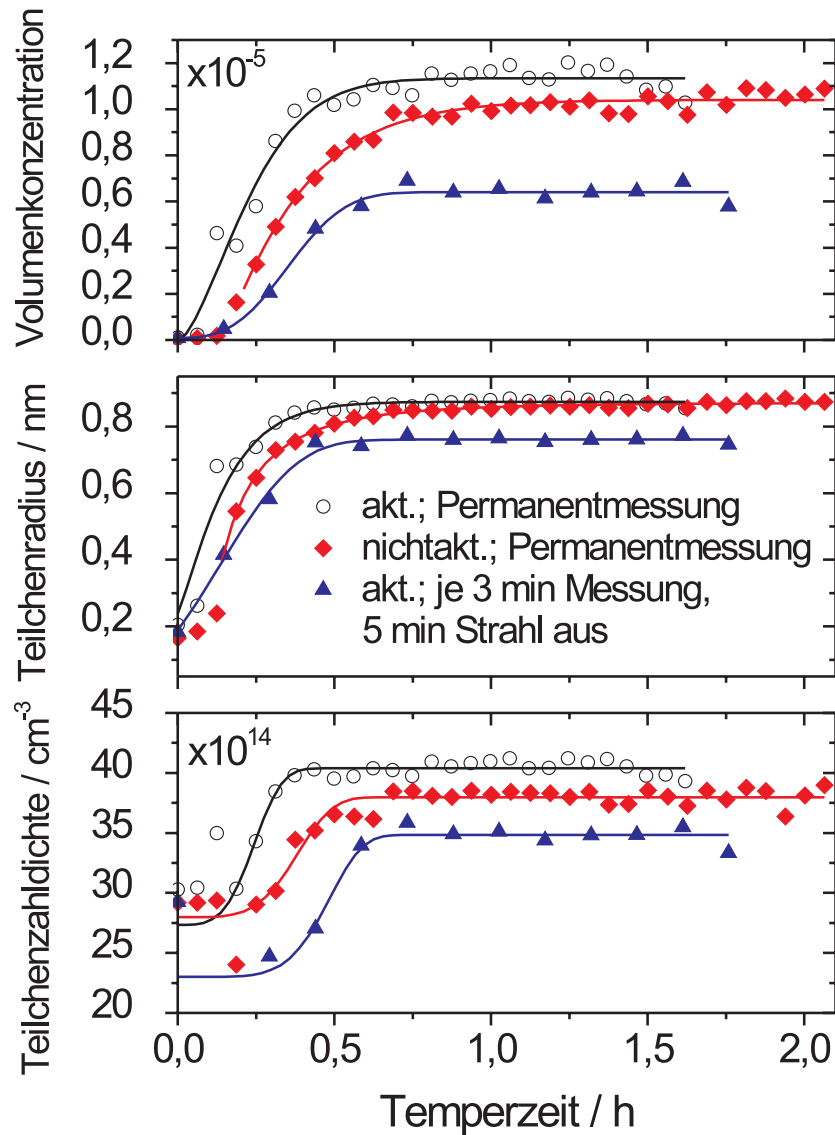


Abbildung 7.9: Der Einfluss des Synchrotronröntgenmessstrahls und der Voraktivierung auf das Goldpartikelwachstum in mit 34 ppm Gold dotierten Gläsern. Dargestellt sind die Ergebnisse des *in-situ* SAXS-Experiments, aufgenommen bei einer Temperatur von 550°C.

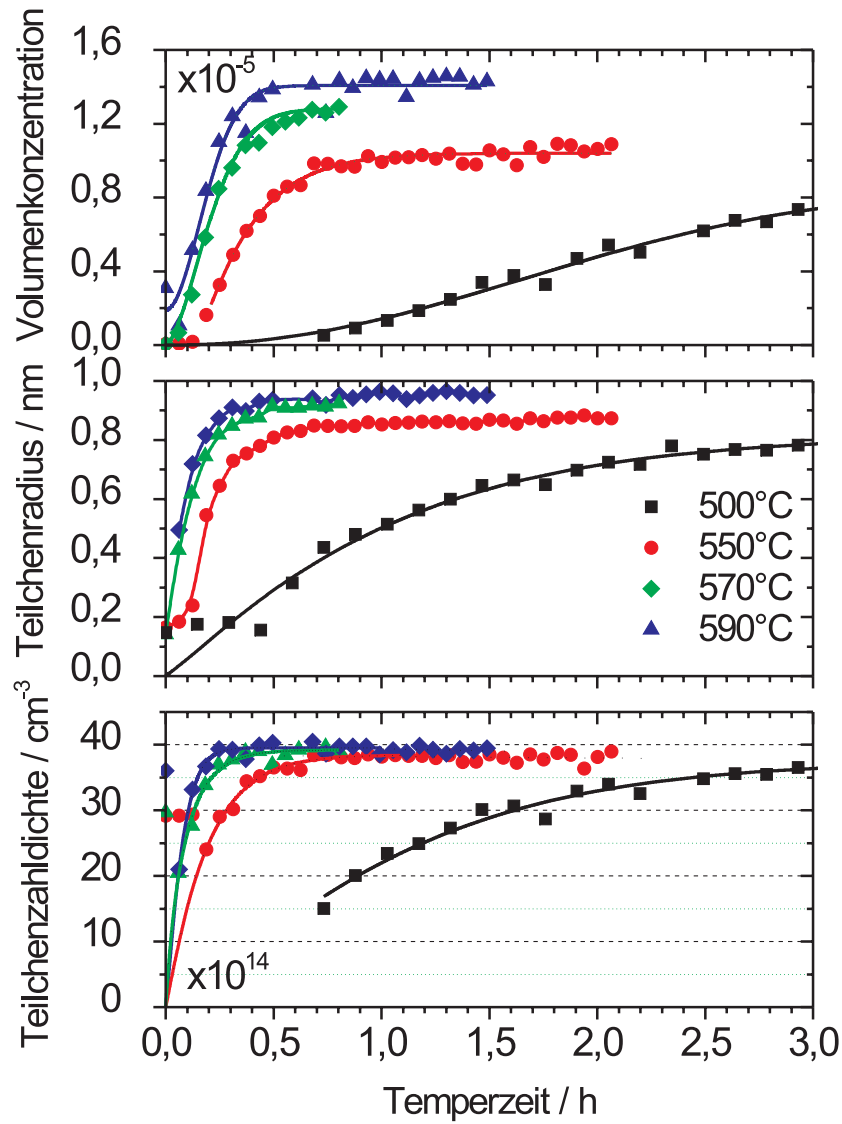


Abbildung 7.10: Der Einfluss der Temperatur der thermischen Behandlung auf das Goldpartikelwachstum in mit 34 ppm Gold dotierten Gläsern, die zuvor nicht aktiviert wurden. Dargestellt sind die Ergebnisse der *in-situ* SAXS-Experimente bei permanent geöffnetem Strahlrohr.

ausgeschlossen werden kann. Diese wäre nämlich von der Übersättigung des Glases an Goldatomen und damit von der Temperatur abhängig. Bei einer heterogenen Nukleation liegen die Nukleationszentren im Glas jedoch bereits vor, bilden sich nicht aus Goldatomen und sind daher von der Übersättigung bzw. der Temperatur unabhängig. Die Dosisabhängigkeit kann zum einen daran liegen, dass durch die Synchrotronstrahlung Nukleationszentren im Glas generiert werden. Alternativ kann aber auch die zu Beginn durch synchrotronaktivierte (und damit dosisabhängige) Reduktion erzeugte Zahl an Goldatomen, welche an heterogene im Glas vorhandene Nukleationszentren binden, die Zahl an Teilchen mit einem überkritischen Radius definieren, die im Verlauf des Temperns weiter wachsen können. 3) Die Volumenkonzentration und die Partikelradien sind sowohl von der Temperatur als auch von der Dosis abhängig. Konkret bestimmt die Ausgangsaktivierung nur die Geschwindigkeit des Wachstumsprozesses und die Zahl der Teilchen. Interessanterweise führt eine Bestrahlung während der Messung mit und ohne Ausgangsaktivierung zum gleichen mittleren Partikelradius und zu einer sich angleichenden Volumenkonzentration trotz konstanter Teilchenzahl im Verlauf des Temperns. Der Zeitpunkt der Bestrahlung spielt für den endgültigen Wert offenbar keine Rolle. Erklärt werden kann dieses Phänomen, wenn für das Teilchenwachstum neutrale Goldatome nötig sind. Diese können durch die permanente Synchrotronaktivierung aus den Au^+ -Ionen im Glas ständig erzeugt werden und aufgrund der hohen Temperatur zu den vorhandenen Teilchen diffundieren und somit zum Wachstum beitragen, unabhängig davon, ob diese Atome vor dem Tempern oder erst im Verlauf des Temperns durch permanente Bestrahlung des Glases generiert werden. Das Ende des diffusionskontrollierten Wachstums und somit die endgültige Volumenkonzentration ist schließlich nur durch die Goldgesamtkonzentration festgelegt. Im Gegensatz zur im vorherigen Abschnitt beschriebenen *ex-situ* Messung der Teilchenzahldichte, konnte im *in-situ* Experiment keine signifikante Verringerung der Teilchenzahldichte aufgrund einer Ostwald-Reifung innerhalb der Messzeit festgestellt werden. Allerdings weist der Verlauf der Teilchenzahldichte bei 590°C nach 1 h einen leichten negativen Anstieg auf, so dass evtl. der asymptotische Punkt des diffusionskontrollierten Wachstums erreicht ist und damit der Übergang zum Reifungsprozess stattfindet.

7.1.4 Modell eines Gold-haltigen Nukleationszentrums

Auf der Basis der bisherigen Untersuchungen ist es sehr wahrscheinlich, dass die beobachtete grüne Lumineszenz synchrotronaktivierter Gold-haltiger Gläser sehr eng mit dem frühen Wachstumsstadium der Goldpartikel zusammenhängt. Es konnte konkret gezeigt werden, dass nach der Synchro-

tronaktivierung im Glas Golddimere vorliegen, die durch eine Emission bei 753 nm charakterisiert sind. Weiterhin lassen die *in-situ* SAXS-Messungen die Schlussfolgerung zu, dass zu Beginn des Temperns eine heterogene Nukleation stattfindet, wobei die Nukleationszentren sowohl durch die Synchrotronstrahlung selbst erzeugt werden als auch bereits im Glas vorhanden sein könnten. Bei der massenselektierten Deponierung von Goldatomen und Goldclustern auf eine Oberfläche amorphes Siliciumdioxids konnte jüngst mit *cavity ringdown spectroscopy* und TD-DFT-Rechnungen festgestellt werden, dass diese Goldspezies sehr stabile Verbindungen mit E'-Zentren ($\equiv\text{Si-Au}_n$), NBO-Lochzentren ($\equiv\text{Si-O-Au}_n$) und Silanolatgruppen ($[\equiv\text{Si-O-Au}_n]^-$) bilden können.^[185;186] Durch Synchrotronröntgenstrahlung können nachweislich diese Defektzentren erzeugt werden. Silanolatgruppen befinden sich jedoch auch bereits vor der Aktivierung in Natron-Kalk-Silicatgläsern.^[45] Weil zudem die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, dass in den dotierten und aktivierten Gläsern neutrale Edelmetallspezies wie die Golddimere vorliegen, sollte durch quantenmechanische Rechnungen geprüft werden, ob die entsprechenden Gold-Silicatkomplexe die optischen Eigenschaften der Gläser und somit die grüne Lumineszenz nach der Aktivierung und zu Beginn des Temperprozesses erklären können.

Um die optischen Eigenschaften plausibler Gold-Silicatkomplexe näher verstehen zu können, wurden von Professor G. Pacchioni und S. Siculo (Universität Mailand, Italien) *cluster model* DFT-Rechnungen durchgeführt. Als Modell für die oben erwähnten Defektzentren in einem Natron-Kalk-Silicatglas diente ein $\text{Si}_5\text{H}_9\text{O}_7$ -Cluster, wobei die Wasserstoffatome zur elektronischen Sättigung der Siliciumatome eingeführt wurden. Der Cluster ist charakterisiert durch eine Edingtonit-Käfigstruktur, welche aus drei viergliedrigen SiO-Ringen aufgebaut ist. Die geometrische Struktur dieses Clusters wurde vollständig optimiert. Zur Berechnung wurde das Hybrid-Becke3-Funktional für Austauschwechselwirkungen^[199] und das Lee-Yang-Parr-Funktional für Korrelationswechselwirkungen^[200] angewandt, wie im Programm Gaussian03 implementiert.^[201] Sauerstoff-, Silicium- und Natriumatome wurden durch einen 6-311+G*-Basissatz, Wasserstoffatome durch einen 6-31G-Basissatz beschrieben. Die Goldatome sind durch ein 19-Elektronen effektives Kernpotential (*19-electrons effective core potential*, ECP)^[202] und einen Lanl2dz-Basissatz berechnet worden. Der Modellsilicatkomplex besitzt ein nichtverbrückendes Sauerstoffatom. Trägt dieses eine negative Ladung, so entspricht diese Struktur der Silanolateinheit $\equiv\text{Si-O}^-$. Das NBO-Lochzentrum $\equiv\text{Si-O}\cdot$ wird dagegen durch ein nichtverbrückendes Sauerstoffatom modelliert, welches ein ungepaartes Elektron in einem sp^3 -Orbital aufweist. Bei Entfernen dieses Sauerstoffatoms kann der Cluster das E'-Zentrum $\equiv\text{Si}\cdot$ beschreiben, wenn ein ungepaartes Elektron am Siliciumatom zurückbleibt. Die geometri-

sche Struktur dieser Komplexe ohne Metallatome, mit einem Goldatom sowie mit einem Golddimer, die an das nichtverbrückende Sauerstoff- bzw. Siliciumatom gebunden sind, wurde vollständig optimiert. Die optischen Übergänge und Oszillatorenstärken sind mit einem zeitabhängigen DFT-Ansatz (TD-DFT) berechnet worden, wie er im Programm Gaussian03 implementiert ist.

Die berechneten optischen Übergänge dieser Gold-Silicatkomplexe sind schließlich mit den Maxima des Anregungsspektrums eines aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Goldglases verglichen worden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 7.1 (Goldatom-Komplexe) und 7.2 (Golddimer-Komplexe) zusammengefasst.

Aus den TD-DFT-Rechnungen geht hervor, dass ein einzelnes Goldatom relativ stabile Komplexe mit den Defektzentren bilden kann. Die Bindung zu einem E'-Zentrum ist dabei mit einer Bindungsenergie von 3,16 eV am stabilsten. Die intensivste Absorption für die Bindung eines Goldatoms an ein NBO-Lochzentrum ($\equiv \text{Si-O-Au}$) wird bei einer Energie von 2,58 eV (481 nm) gefunden, wobei die Oszillatorenstärke $f = 0,037$ beträgt. Die Abweichung von der energetischen Bandenlage des Anregungsspektrums eines aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Goldglases bei 3,62 eV (343 nm) und 4,16 eV (298 nm) wäre demnach relativ groß.¹ Der Silanolatkomplex $[\equiv \text{Si-O-Au}]^\ominus$ würde bei 3,30 eV (376 nm) mit einer maximalen Oszillatorenstärke von 0,067 absorbieren und damit bereits etwas besser mit dem experimentellen Anregungsspektrum übereinstimmen. Insgesamt muss jedoch angemerkt werden, dass die Oszillatorenstärken der bisher diskutierten Verbindungen deutlich kleiner als 0,1 sind und damit fraglich ist, ob diese Komplexe die intensive grüne Lumineszenz mit einer Quantenausbeute von 3 % in den Gläsern verursachen können, die zudem weniger als 50 ppm Gold enthalten. Ein an ein E'-Zentrum gebundenes Goldatom absorbiert jedoch bei 4,02 eV (308 nm) mit einer relativ hohen Oszillatorenstärke von $f = 0,177$ und könnte damit sowohl von der energetischen Lage als auch von der Intensität her eines der beobachteten Absorptionszentren in einem Gold-dotierten Glas darstellen.

Die für die Golddimer-Silicatkomplexe berechneten Bindungsenergien liegen zwischen 1,74 und 1,93 eV und zeigen, dass Au_2 ebenfalls stabile Komplexe mit den Defektzentren bilden kann wie Au_1 (Tabelle 7.2). Der Vergleich der berechneten optischen Übergänge mit den Daten des Anregungsspektrums des diskutierten Goldglases zeigt, dass das an ein Silanolat gebundene

¹Die experimentell ermittelte Absorption bei 3,18 eV (390 nm) und 5,15 eV (241 nm) wurde auch in undotierten Gläsern ermittelt und hängt daher offensichtlich nicht mit einem Goldkomplex zusammen. Diese Thematik wird in einem nachfolgenden Abschnitt diskutiert.

KAPITEL 7. PHOTOLUMINESZENZ-ENERGIETRANSFER DURCH
ATOMARE EDELMETALLPARTIKEL

D_e/eV	$[\equiv\text{Si-Au}]$	$[\equiv\text{Si-O-Au}]$	$[\equiv\text{Si-O-Au}]^\ominus$	exptl.
Bereich/eV	T_e/eV (f)	T_e/eV (f)	T_e/eV (f)	T_e/eV
1,8-2,2			2,09 (0,005) 2,14 (0,001)	
2,2-2,6		2,23 (0,005) 2,58 (0,037)		
2,6-3,0		2,98 (0,008)	2,86 (0,034)	
> 3,0		3,04 (0,001) 3,65 (0,002)	3,30 (0,067)	3,62
	4,02 (0,177)	4,06 (0,004) 4,49 (0,010) 4,62 (0,002)		4,16

Tabelle 7.1: Mit *cluster model* TD-DFT berechnete Bindungsenergien (D_e), optische Übergänge (T_e) sowie Oszillatorenstärken (f) von Goldatom-Silicat-komplexen und der Vergleich mit den Werten aus dem Anregungsspektrum eines aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Goldglases (exptl.).

Golddimer am besten die experimentellen Werte erklären kann. So absorbiert dieser Komplex mit maximaler Intensität bei 3,26 eV (380 nm) und 3,90 eV (318 nm) und würde damit sehr gut mit den Maxima im Anregungsspektrum bei 3,62 eV (343 nm) und 4,16 eV (298 nm) übereinstimmen, wobei die berechneten Werte um 10 bzw. 6 % systematisch rotverschoben wären. Auch das Verhältnis der beiden Oszillatorenstärken von 1:1,33 kommt dem Verhältnis der angepassten Gaußfunktionen der beiden Anregungsmaxima von 1:1,41 sehr nahe. Die berechneten Oszillatorenstärken sind mit 0,114 bzw. 0,086 zudem deutlich intensiver als die alternativer Golddimer-Defektkomplexe und würden damit auch die intensiven experimentellen Anregungsmaxima erklären können. Ein entsprechendes Silber-haltiges Nukleationszentrum wurde im Übrigen auch für das Wachstum von Silberclustern in Ionen-ausgetauschten Natron-Kalk-Silicatgläsern vorgeschlagen.^[203] Der geometrisch optimierte Komplex des $[\equiv\text{Si-O-Au}_2]^\ominus$, die theoretisch ermittelten optischen Übergänge sowie der Vergleich mit dem Anregungsspektrum eines aktivierten Gold-haltigen und für 5 min bei 550°C getemperten Glases sind in Abbildung 7.11 grafisch dargestellt.

Die durch die Theorie gestützte Beschreibung der optischen Eigenschaften aktivierter Goldgläser durch einen $[\equiv\text{Si-O-Au}_2]^\ominus$ -Komplex erlaubt auch die Interpretation des beobachteten Bleichverhaltens der grünen Lumines-

KAPITEL 7. PHOTOLUMINESZENZ-ENERGIETRANSFER DURCH
ATOMARE EDELMETALLPARTIKEL

D_e/eV	$[\equiv\text{Si-Au}_2]$	$[\equiv\text{Si-O-Au}_2]$	$[\equiv\text{Si-O-Au}_2]^\ominus$	exptl.
Bereich/eV	T_e/eV (f)	T_e/eV (f)	T_e/eV (f)	T_e/eV
1,8-2,2	2,15 (0,007)	1,84 (0,008)		
	2,17 (0,011)	1,93 (0,001)		
2,2-2,6	2,51 (0,001)	2,38 (0,020)		
2,6-3,0		2,66 (0,016)		
		2,88 (0,010)		
> 3,0		3,22 (0,076)	3,26 (0,114)	3,62
			3,30 (0,001)	
			3,40 (0,003)	
			3,90 (0,086)	4,16

Tabelle 7.2: Mit *cluster model* TD-DFT berechnete Bindungsenergien (D_e), optische Übergänge (T_e) sowie Oszillatorenstärken (f) von Golddimer-Silicatkomplexen und der Vergleich mit den Werten aus dem Anregungsspektrum eines aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Goldglases (exptl.).

zenz. Wie beschrieben führte die intensive Bestrahlung des Glases mit einem N₂-Laser zur Verringerung der Intensität der grünen Emission, wobei gleichzeitig jedoch die dem Golddimer zugeschriebene rote Lumineszenz sichtbar wurde (Abbildung 7.3). Diese Photoreaktion kann durch den $[\equiv\text{Si-O-Au}_2]^\ominus$ -Komplex erklärt werden, indem bei der Bestrahlung diese Verbindung zum rot lumineszierendem Golddimer und zu einer Silanolatgruppe zerfällt.

Bemerkenswert ist auch, dass der berechnete elektronische Übergang bei 3,26 eV mit der höchsten Intensität reinen Golddimercharakter besitzt. Dabei handelt es sich um den Übergang $\sigma(6s-6s) \rightarrow \sigma^*(6s-6s)$, der bereits im vorherigen Kapitel in Zusammenhang mit den optischen Eigenschaften der Golddimere diskutiert wurde.

Mit dem vorgestellten Modell können selbstverständlich ausschließlich die Anregungsspektren erklärt werden. Die exakte Interpretation des Lumineszenzverhaltens soll erst nach der Vorstellung der optischen Eigenschaften synchrotronaktivierter Silber-haltiger Gläser erfolgen.

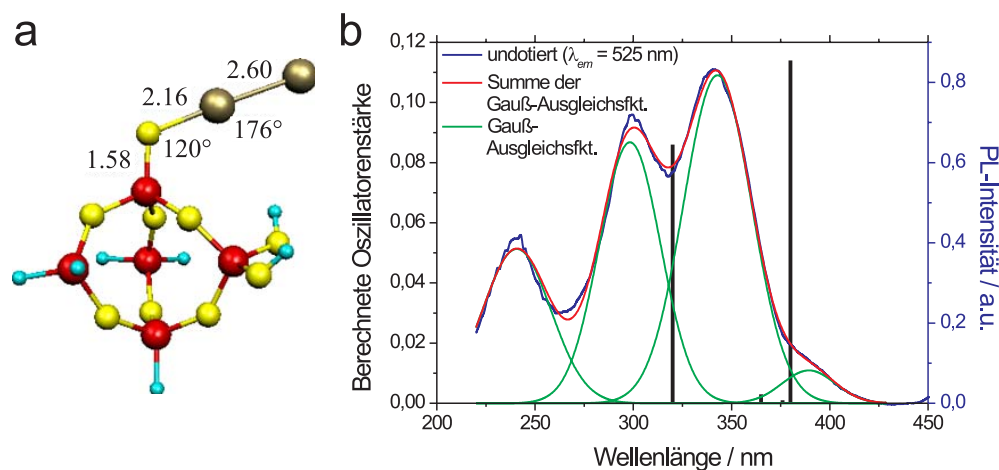


Abbildung 7.11: a) Optimierter $[\text{Si}_5\text{H}_9\text{O}_7]^\ominus\text{Au}_2$ -Cluster mit Edingtonit-Käfigstruktur als Modell für ein an ein Silanolatzentrum gebundenes Gold-dimer. Farbcode: Blau, H; rot, Si; gelb, O; gold, Au. Bindungsabstände in Angström. b) Berechnete Oszillatorenstärken von a) und Vergleich mit dem Photolumineszenzanregungsspektrum eines Gold-dotierten, aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Natron-Kalk-Silicatglases.

7.2 Silberhaltige Gläser

7.2.1 Photolumineszenzspektroskopie

Wie bereits am Ende des vorherigen Kapitels erwähnt, kann bei Silberhaltigen Gläsern nach der Synchrotronaktivierung eine weiße Photolumineszenz unter Anregung bei 337 nm beobachtet werden (Abbildung 7.12). Wird das Glas bei 300°C getempert, so kann eine deutliche Intensivierung dieser Emission festgestellt werden. Nach 240 min thermischer Behandlung ändert sich die Lumineszenzintensität jedoch nur noch geringfügig. Das dazugehörige Photolumineszenzspektrum erstreckt sich über einen weiten Bereich von 400 bis 800 nm und weist zwei Maxima bei 520 und 560 nm auf (Abbildung 7.13). Im Verlauf des Temperns kann man beobachten, dass die Intensität im spektralen Bereich zwischen 400 und 500 nm überproportional zunimmt und sich dadurch auch die Bandenform ändert. Dies kann insbesondere anhand der Schulter bei 610 nm verfolgt werden, deren relativer Anteil während der thermischen Behandlung abnimmt (Abbildung 7.13).

Die Lumineszenzquantenausbeute eines aktivierten und für 240 min bei

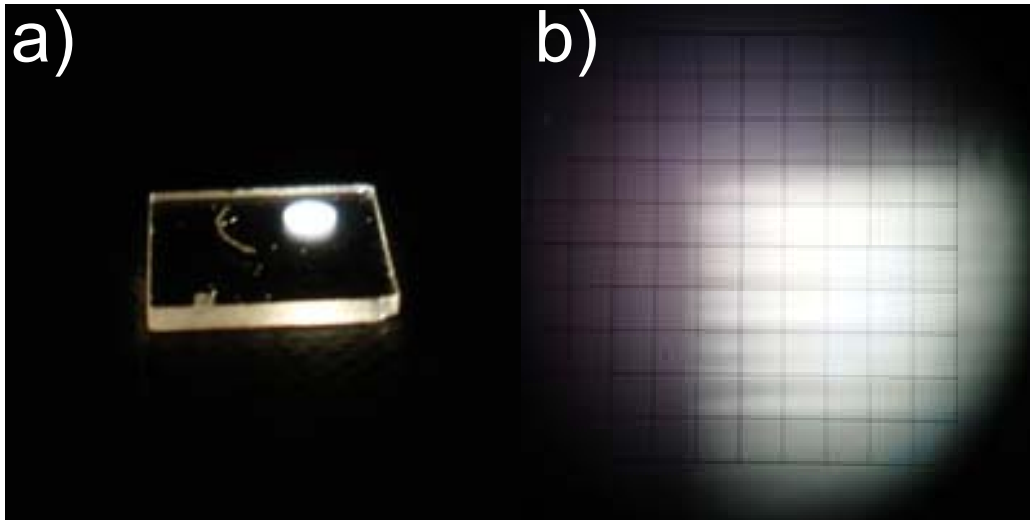


Abbildung 7.12: a) Photographie eines synchrotronaktivierten Silberglases, getempert für 240 min bei 300°C unter Anregung mit der 337,1 nm Linie eines N₂-Lasers. b) Konfokal-Fluoreszenzmikroskopbild eines synchrotronaktivierten Silberglases, Anregung bei 366 nm.

300°C getemperten Glases wurde direkt mit einer Ulbricht-Kugel und einem Fluorimeter unter Anregung bei 355 nm und Integration des PL-Spektrums zwischen 365 und 720 nm gemessen. Als Werte wurden in einer Doppelbestimmung die Ausbeuten $\Phi_1 = 0,054$ und $\Phi_2 = 0,077$ ermittelt, so dass die Quantenausbeute mit 7 % angegeben werden kann.

Das Anregungsspektrum eines Silberglases, welches aktiviert und für 240 Minuten bei 300°C getempert worden ist, ist durch ein Maximum bei 355 nm und zwei Schultern im lang- und kurzwelligen Bereich charakterisiert (Abbildung 7.14). Die Gauß-Analyse ergab, dass das Spektrum aus fünf Banden mit Maxima bei 236, 315, 352, 393 und 427 nm zusammengesetzt ist.

Um einen Zusammenhang zwischen den Maxima im Anregungsspektrum und denen im Photolumineszenzspektrum herleiten zu können, wurden die Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgezeichnet (Abbildung 7.15b). Als Ergebnis geht hervor, dass die Anregung im kurzwelligen Bereich bei 305 nm zu einer erhöhten Emission bei $\lambda \geq 600$ nm führt. Erfolgt die Lumineszenzanregung dagegen bei 355 nm, so ist die Intensität im kurzwelligen Bereich bei $\lambda \leq 500$ nm verstärkt. Eine ähnliche Korrelation zwischen der Anregung und der Photolumineszenz wird auch durch die Messung der Anregungsspektren bei variierter Emissionswellenlänge festgestellt (Abbildung 7.15a). So führt die Detektion der Emission im kurzwelligen Bereich bei 500 nm zu einem erhöhten Signal im Anregungsspektrum bei 355 nm.

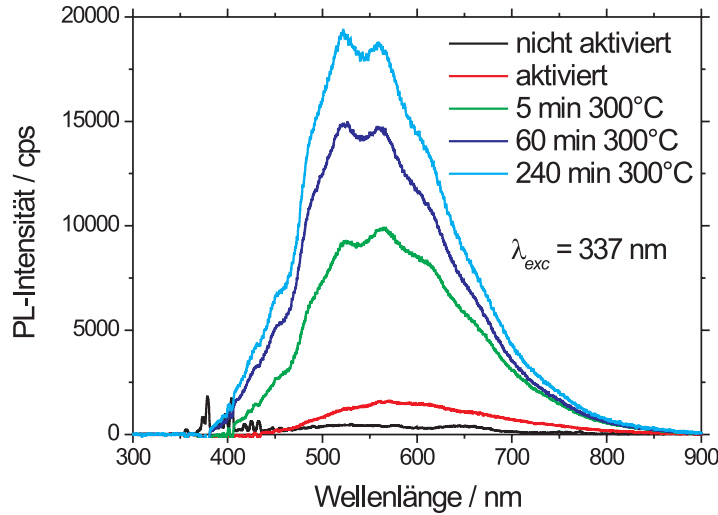


Abbildung 7.13: Photolumineszenzspektren Silber-dotierter Gläser vor und nach der Synchrotronaktivierung und nach anschließendem Tempern bei 300°C. Die scharfen Peaks im Bereich um 400 nm der nicht aktivierten Probe sind auf eine Ramanstreuung des Glases und der Glasfaseroptik zurückzuführen.

Gleichermaßen intensiviert sich die Schulter bei 400 nm. Die Messung bei $\lambda_{em} = 650$ nm verursacht dagegen im Anregungsspektrum einen Anstieg im Wellenlängenbereich um 305 nm. Aus diesem Verhalten kann geschlossen werden, dass der Anregungswellenlänge von 305 nm die Emission bei $\lambda \geq 600$ nm zugeordnet werden kann. Die Anregung im Bereich zwischen 355 und 400 nm führt dagegen offensichtlich zur Photolumineszenz zwischen 400 und 600 nm.

Die Aufnahme der zeitlich aufgelösten Lumineszenz mit einer gepulsten Xenon-Lampe im Mikrosekundenbereich bestätigt den zuvor ermittelten Sachverhalt, dass sich das Spektrum aus der Emission verschiedener Lumiphore zusammensetzt (Abbildung 7.16). Die biexponentielle Analyse der Abklingkurve ergab, dass die ermittelten Lebensdauern mit steigender Emissionswellenlänge größer werden. Wird die Zerfallskurve bei $\lambda_{em} = 450$ nm noch von einer relativ kurzen Lebensdauer mit $\tau = 32 \mu s$ dominiert, so beträgt diese bei einer Wellenlänge von $\lambda_{em} = 650$ nm 335 μs .

Die Photolumineszenz wurde zudem mit einem 82 MHz Ti:Saphir-Femtosekundenlaser angeregt und durch zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

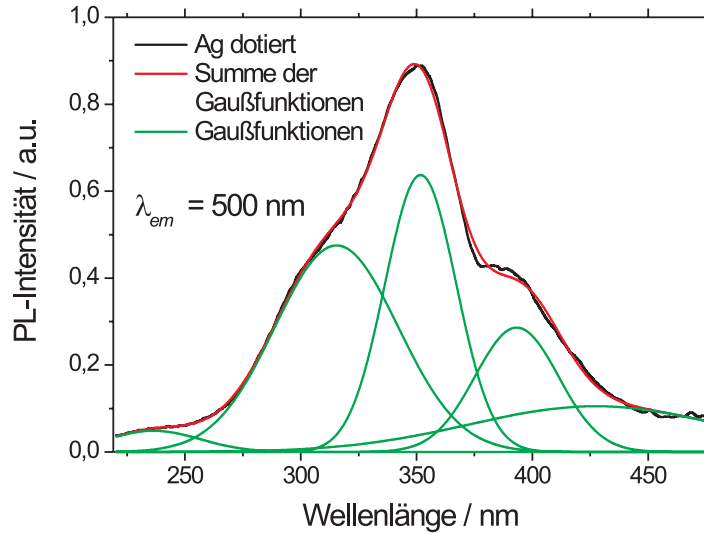


Abbildung 7.14: Anregungsspektrum eines aktivierten Silber-dotierten Glases, für 240 min bei 300°C getempert und das Ergebnis der Gauß-Analyse.

zeitaufgelöst im Nanosekundenbereich gemessen (Abbildung 7.17). Diese Untersuchung zeigte, dass die Lumineszenz im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm innerhalb weniger Nanosekunden abklingt. Das über den Anregungspuls numerisch entfaltete Histogramm der Einzelphotonenzählung und die Anpassung mit einer triexponentiellen Ausgleichsfunktion ergab die Lebensdauern $\tau_1 = 4,1$ ns (93,4 %), $\tau_2 = 0,60$ ns (4,7 %) und $\tau_3 = 0,13$ ns (1,9 %). Neben dieser Messung bei Raumtemperatur wurden zusätzlich bei tiefen Temperaturen Abklingkurven aufgezeichnet (Abbildung 7.17). Wie zu erwarten war, nimmt die Lebensdauer mit sinkender Proben­temperatur zu. Die Lebensdauer bei 8 K konnte durch eine monoexponentielle Ausgleichsfunktion der entfalteten Messkurve mit $\tau = 5,0$ ns ermittelt werden.

Aufgrund der Korrelation zwischen den Anregungs- und Emissionswellenlängen und den unterschiedlichen ermittelten Lebensdauern im Nano- und Mikrosekundenbereich kann geschlussfolgert werden, dass sich das Photolumineszenzspektrum eines synchrotronaktivierten Silberglases aus den Emissionen von mindestens drei unterschiedlichen Lumineszenzzentren zusammensetzt, wie im Übrigen bereits die Dreiteilung des Anregungsspektrums vermuten ließ (Abbildung 7.14).

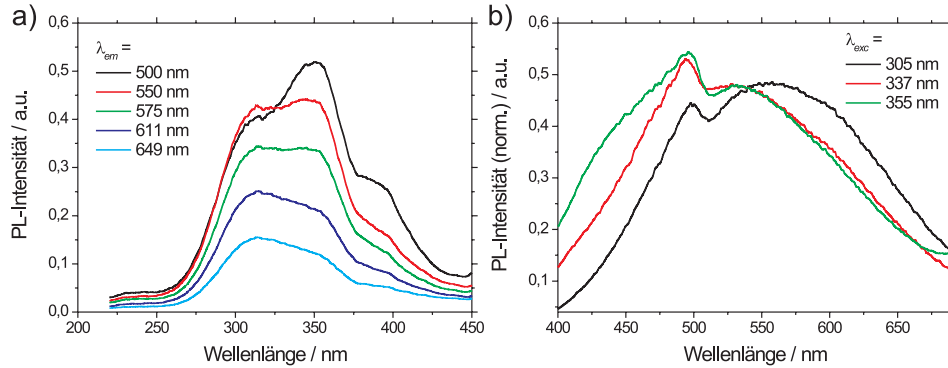


Abbildung 7.15: Anregungs- (a) und Photolumineszenzspektren (b) eines aktivierten Silber-dotierten Glases, für 240 min bei 300°C getempert, gemessen bei verschiedenen Emissions- bzw. Anregungswellenlängen.

Vergleich mit Gold-dotierten Gläsern

Weitere Rückschlüsse auf die Ursache der weißen Lumineszenz aktivierter Silber-dotierter Gläser lassen sich interessanterweise aus einem Vergleich mit den aktivierten und getemperten Gold-haltigen Proben ziehen. Werden die Emissionsspektren eines aktivierten Silberglases, welches für 240 min bei 300°C getempert wurde, und eines aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Goldglases jeweils durch den Maximalwert der Photolumineszenz dividiert (normiert) und miteinander verglichen, so findet man eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den Maxima beider Lumineszenzkurven (Abbildung 7.18a). Wird dasselbe Spektrum des Gold-haltigen Glases mit dem eines Silberglases verglichen, welches statt bei 300°C für 5 min bei 500°C getempert wurde, so stimmen die Kurvenverläufe im langwelligen Bereich sogar exzellent überein (Abbildung 7.18b). Offensichtlich setzt sich die weiße Lumineszenz des Silberglases aus der grünen Goldglasemission sowie aus kurz- und langwelligen Anteilen zusammen, welche ausschließlich in Silber-haltigen Proben beobachtet werden. Die silberspezifische Photolumineszenz lässt sich durch die Differenzbildung aus den Spektren des Gold- und Silberglases darstellen. Der kurzwellige Anteil weist Maxima bei 445 und 480 nm auf. Der langwellige Anteil erstreckt sich zwischen 550 und 800 nm und wird bei 640 nm maximal. Aufgrund der Differenzbildung und der dazu erforderlichen Normierung des Goldglasspektrums können diese Werte nur als Abschätzung eingestuft werden, bestätigen jedoch die Dreiteilung des Lumineszenzspektrums.

Die Ergebnisse der Photolumineszenzmessung bei tiefen Temperaturen

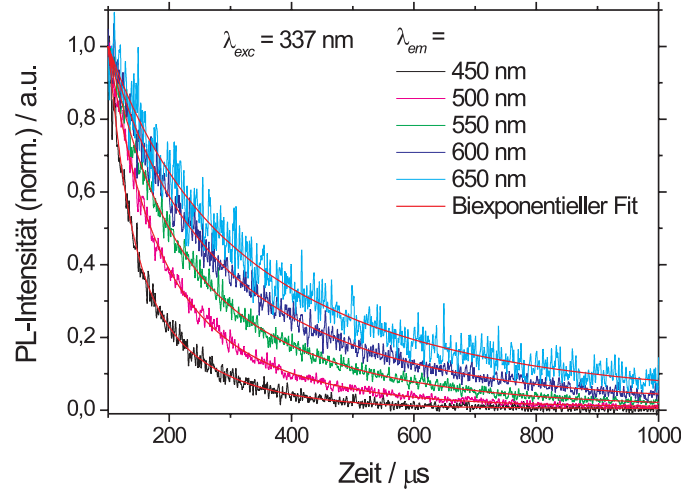


Abbildung 7.16: Lumineszenzabklingkurven eines synchrotronaktivierten Silberglases, getempert für 240 min bei 300°C, gemessen bei verschiedenen Emissionswellenlängen. Die Kurven wurden mit 100 μs Verzögerung bezüglich des Anregungspulses der Xenon-Lampe aufgezeichnet, um die Sättigung des Detektors durch Anregungslicht zu vermeiden. Die Abklingkurven sind durch biexponentielle Ausgleichsfunktionen angepasst worden. Folgende Lebensdauern wurden erhalten: $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$: $\tau_1 = 32,1 \mu\text{s}$ (75,9 %), $\tau_2 = 120,5 \mu\text{s}$; $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$: $\tau_1 = 56,2 \mu\text{s}$ (46,7 %), $\tau_2 = 166,1 \mu\text{s}$; $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$: $\tau_1 = 76,9 \mu\text{s}$ (36,1 %), $\tau_2 = 233,7 \mu\text{s}$; $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$: $\tau_1 = 81,3 \mu\text{s}$ (21,3 %), $\tau_2 = 264,3 \mu\text{s}$; $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$: $\tau_1 = 98,9 \mu\text{s}$ (18,1 %), $\tau_2 = 334,6 \mu\text{s}$.

unterstützen ebenfalls diese Interpretation (Abbildung 7.19). Konnte bei der Messung bei Raumtemperatur nur ein relativ geringer Unterschied insbesondere im kurzwelligen Bereich zwischen Spektren der Gold- und Silberdotierten Proben festgestellt werden, so änderte sich dies dramatisch bei einer Messung bei 10 K. Die Emission des Silber-dotierten Glases zwischen 400 und 500 nm nahm bei diesen tiefen Temperaturen im Vergleich zur Emission im langwelligen Bereich überproportional stark zu, so dass das Spektrum nun ein Maximum bei 465 nm aufweist. Dieser Anteil der Lumineszenz kann zudem eindeutig der Nanosekundenlebensdauer zugeordnet werden, weil diese ausschließlich im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm detektierbar war.

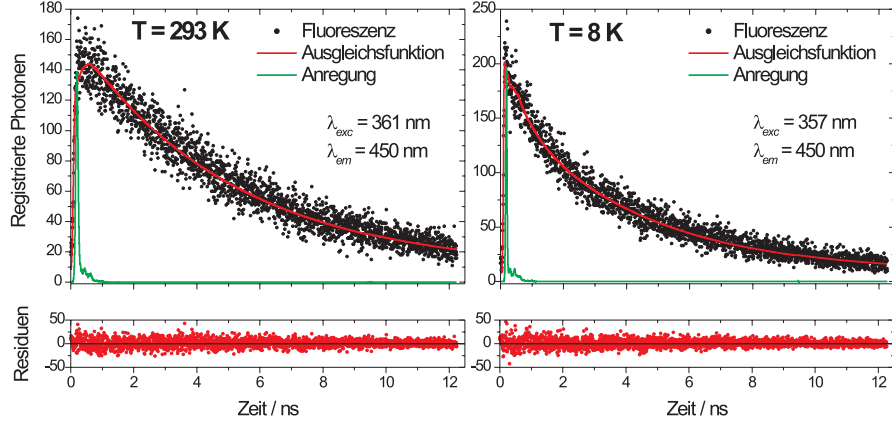


Abbildung 7.17: Histogramme der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung bei den Temperaturen 293 und 8 K. Dargestellt ist jeweils der zeitliche Intensitätsverlauf des Anregungspulses, das darüber numerisch entfaltete Histogramm der Photonenzählung der Lumineszenz eines aktivierten Silberdotierten Glases, welches für 240 min bei 300°C getempert wurde, und die exponentielle Ausgleichsfunktion. 293 K: $\tau_1 = 4,13$ ns (93,4 %), $\tau_2 = 0,595$ ns (4,7 %) und $\tau_3 = 0,126$ ns (1,9 %); 8 K: $\tau = 4,96$ ns.

Das unterschiedliche Temperaturverhalten kann wie folgt verstanden werden: Die Lumineszenzquantenausbeute wird bestimmt durch die Konkurrenz zwischen strahlenden und nicht strahlenden Zerfallsprozessen des angeregten Zustands und kann ausgedrückt werden als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Emission (strahlender Zerfall), k_r , und der Summe der Geschwindigkeitskonstanten strahlender und nicht strahlender Zerfälle:

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

Die Lebensdauer τ steht mit den Geschwindigkeitskonstanten über die Relation

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

in einem direkten Zusammenhang. Das Temperaturverhalten der Quantenausbeute und der Lebensdauer ist daher von den Geschwindigkeitskonstanten der nicht strahlenden Prozesse abhängig. Der strahlungslose Zerfall kann beispielsweise durch Schwingungsrelaxation erfolgen, wobei die abgegebene

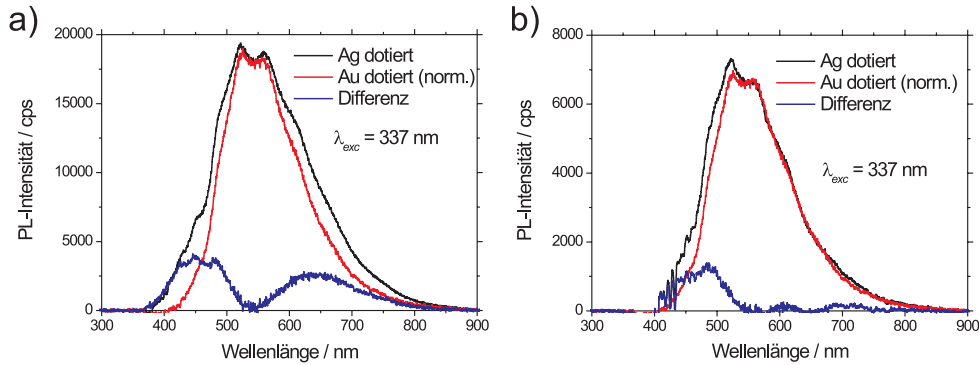


Abbildung 7.18: a) Photolumineszenzspektrum eines aktivierten Silberhaltigen Glases, 240 min bei 300°C getempert, normiertes Spektrum eines aktivierten Goldhaltigen Glases, 5 min bei 550°C getempert, und die Differenz aus beiden. b) Photolumineszenzspektrum eines aktivierten Silberhaltigen Glases, 5 min bei 500°C getempert, normiertes Spektrum eines aktivierten Goldhaltigen Glases, 5 min bei 550°C getempert, und die Differenz aus beiden.

Energie von der Umgebung aufgenommen werden muss und daher „passende“ Akzeptoren zur Verfügung stehen müssen. Diese Energieübertragung kann sowohl statisch als auch dynamisch erfolgen. In letzterem Fall bedeutet dies, dass ein Lumineszenzlöcher zum angeregten Molekül diffundieren und die Energie unter Beachtung der Auswahlregel $\Delta S = 0$ aufnehmen muss. Es besteht alternativ auch die Möglichkeit, dass das Luminophor selbst diffundiert. Der Diffusionsprozess und damit die dynamische Lumineszenzlöschung ist bei tiefen Temperaturen sehr unwahrscheinlich, weil k_{nr} sehr klein wird. Daher erhöht sich entsprechend die Quantenausbeute und die Lebensdauer. Das unterschiedliche Temperaturverhalten der Lumineszenz im Silberdotierten Glas kann also damit erklärt werden, dass die Fluoreszenz zwischen 400 und 500 nm besonders stark durch nicht strahlende Prozesse wie das dynamische Quenchen beeinflusst wird und daher die Quantenausbeute viel stärker erhöht wird als bei der Lumineszenz zwischen 500 und 700 nm. Dies lässt wiederum den Schluss zu, dass es sich tatsächlich um verschiedene Luminophore handelt. So könnte die Fluoreszenz mit der Nanosekundenlebensdauer verursacht sein durch Spezies, die im Glas bei Raumtemperatur mobil sind. Naheliegend wären hier atomare Silberpartikel. Die langlebige Lumineszenz könnte dagegen durch die starre Glasmatrix verursacht sein. Aufgrund der Lebensdauer im Mikrosekundenbereich ist in diesem Fall eine Phosphoreszenz aus einem angeregten Triplettzustand wahrscheinlich.

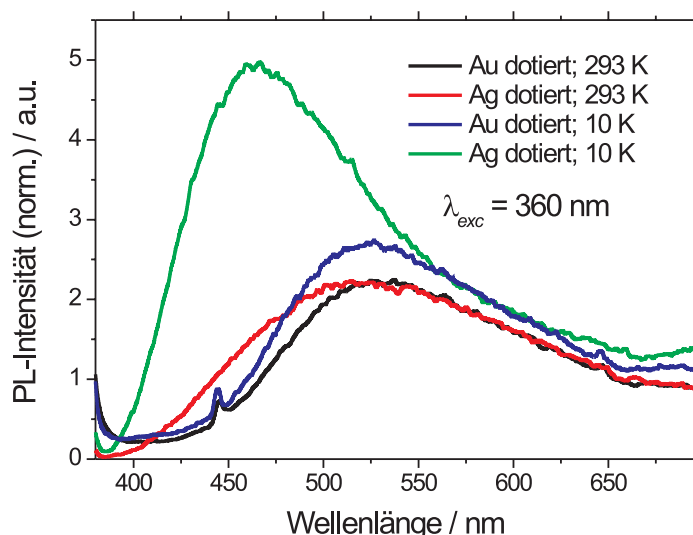


Abbildung 7.19: Photolumineszenzspektrum eines aktivierten Silber-haltigen Glases, 240 min bei 300°C getempert und das Spektrum eines aktivierten Gold-haltigen Glases, 5 min bei 550°C getempert, jeweils bei 293 und 10 K gemessen.

Um diesen Prozess zu löschen, müssen aufgrund der Auswahlregel Moleküle mit einem Triplettgrundzustand anwesend sein. Dafür käme z.B. molekularer Sauerstoff in Frage. Die geringere Temperaturabhängigkeit dieser Emission könnte daher daran liegen, dass bereits bei Raumtemperatur nur wenige entsprechende Quencher im Glas vorhanden sind bzw. deren Diffusion eingeschränkt ist. Diese Hypothesen sollen in den folgenden Abschnitten näher beleuchtet werden.

7.2.2 EPR-Spektroskopie

Mit Hilfe der EPR-Spektroskopie konnte bisher gezeigt werden, dass die Synchrotronaktivierung zur Erzeugung von Silberatomen in der Glasmatrix führt. Darüberhinaus entstehen auch Ag^{2+} -Ionen. Deshalb stellt sich die Frage, ob Ag^0 und Ag^{2+} selbst zur weißen Photolumineszenz beitragen, oder ob eher alternative Spezies wie beispielsweise diamagnetische Silberdimere lumineszieren. Aus diesem Grund wurden die EPR-Spektren während des Temperns bei 300 und 500°C aufgezeichnet und mit den UV-Vis-Absorptions-

und Photolumineszenzspektren verglichen (Abbildung 7.20). Die Kurven vor dem Tempern wurden bereits in den Abbildungen 6.7 und 6.8 vorgestellt und an entsprechender Stelle diskutiert. Neben den Signalen der Loch- und Elektronenzentren fällt vor allem das doppelte Doublett mit Hyperfeinkopplungskonstanten von 1761 und 2016 MHz auf (Abbildung 7.20). Dieses konnte den Silberatomen ^{107}Ag und ^{109}Ag zugeordnet werden und war in sehr guter Übereinstimmung mit dem Spektrum Edelgasmatrix-isolierter Silberatome, die nur schwach mit der Matrix wechselwirken.^[171] Darüber hinaus konnte der Peak bei 320 mT den Ag^{2+} -Ionen zugeschrieben werden. Im Photolumineszenzspektrum ist vor der themischen Behandlung nur eine schwache Emission zwischen 450 und 800 nm nachweisbar (Abbildung 7.20). Die Analyse der UV-Vis-Absorption ergibt, dass die Extinktion im Bereich zwischen 300 und 400 nm maximal ist. Die Absorption zwischen 400 und 800 nm wird durch die NBO-Lochzentren verursacht und konnte auch in aktivierten undotierten und Gold-dotierten Gläsern nachgewiesen werden (Abbildung 6.2).

Wird das Glas für 10 min bei 300°C getempert, so kann insgesamt eine deutliche Abnahme der Intensität der EPR-Signale festgestellt werden. Die Doubletts der Silberatome bei 290-300 mT und 355-365 mT sind nur noch schwach zu erkennen. Aufgrund der geringeren Signalintensität der Defektzentren wird das Doublett von Ag^{2+} deutlich sichtbar. Im Absorptionsspektrum kann eine Abnahme der Extinktion zwischen 400 und 800 nm beobachtet werden, die auf die Rekombination der Defektzentren schließen lässt. Die Photolumineszenz ist dagegen deutlich intensiver und weist Maxima bei 520 und 560 nm auf.

Weiteres Tempern bei 300°C führt zu den folgenden Beobachtungen: Die Banden im EPR-Spektrum nehmen insgesamt ab, so dass schließlich nach 60 min keine Ag^0 -Atome mehr nachweisbar sind. Das Ag^{2+} -Signal ist deutlich reduziert. Während sich das Absorptionsspektrum nur unwesentlich ändert, ist die Intensität der Lumineszenz nach 60 min Tempern weiter angestiegen.

Wird das bisher untersuchte Silber-dotierte und für 60 min bei 300°C getemperte Glas zusätzlich für 10 min bei 500°C behandelt, so können im EPR-Spektrum nur ein Peak bei 330 mT ($g = 2,000$) und das Referenzsignal von $\text{Cr}^{3+}/\text{MgO}$ beobachtet werden, wobei der erstgenannte Wert den E' -Zentren zugeordnet werden kann. Die restlichen Signale wie die der NBO-Lochzentren, der getrappten Elektronen, der Ag^{2+} - und der Ag^0 -Atome sind nach 10 min Tempern bei 500°C nicht mehr nachweisbar. Neue, bisher nicht detektierte Banden werden ebenfalls nicht gefunden. Im UV-Vis-Absorptionsspektrum kann jedoch ein Peak mit einem Maximum bei 410 nm beobachtet werden. Diese Absorption ist charakteristisch für die Oberflächenplasmonenresonanz von Silbernanopartikeln.^[17] Die Probe lumineszierte nicht, so dass auch kein entsprechendes Signal im Emissionsspektrum identifiziert werden

KAPITEL 7. PHOTOLUMINESZENZ-ENERGIETRANSFER DURCH ATOMARE EDELMETALLPARTIKEL

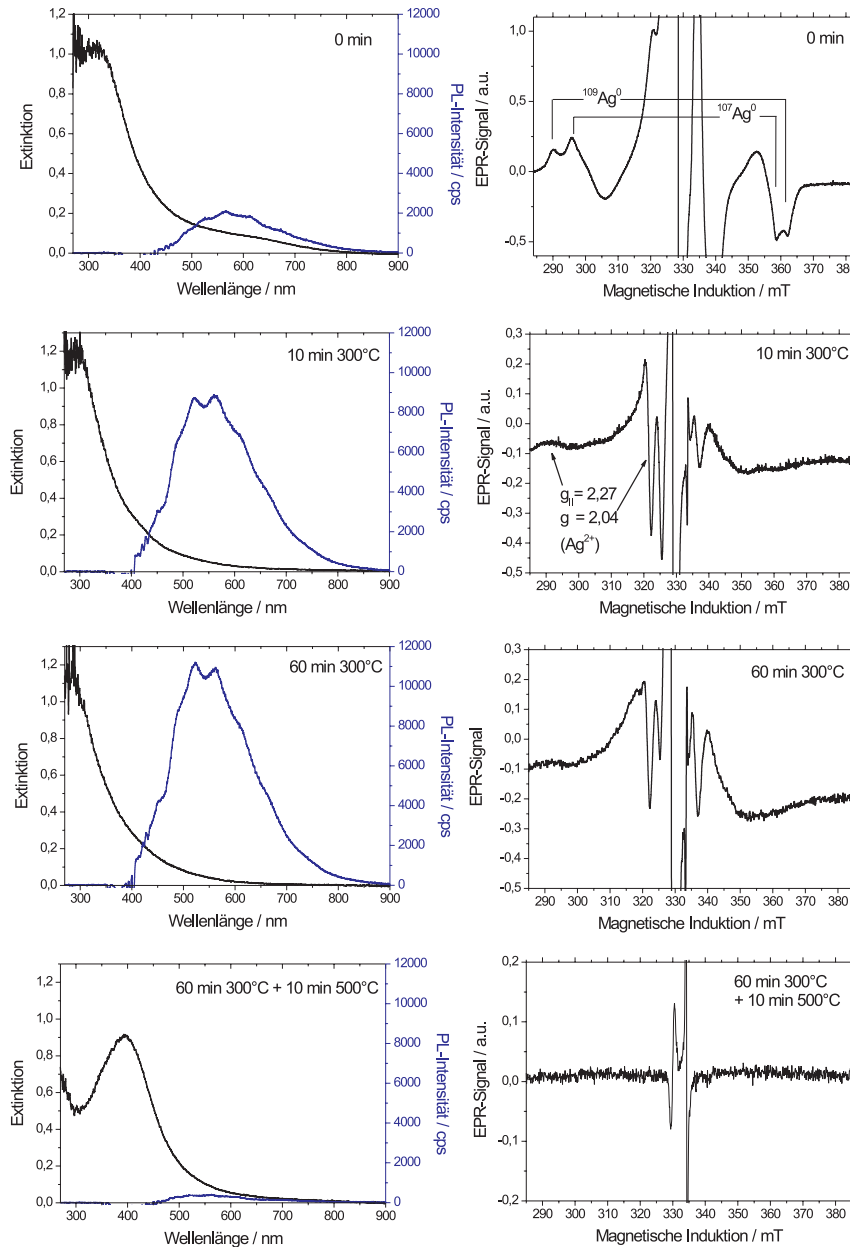


Abbildung 7.20: UV-Vis-Absorptions-, Photolumineszenz- und EPR-Spektren synchrotronaktivierter Silber-dotierter Gläser vor und nach dem Tempern bei 300 und 500°C in einer N₂-Atmosphäre. Die optischen Spektren wurden bei Raumtemperatur, die EPR-Spektren bei 77 K aufgenommen.

kann.

Basierend auf dem Vergleich der Photolumineszenz- und der EPR-Spektroskopie können als Ursache für die weiße Photolumineszenz Silber-dotierter Gläser neutrale Silberatome und geladene paramagnetische Silberionen wie Ag^{2+} ausgeschlossen werden, weil sich deren Signalintensität im Verlauf des Temperns bei 300°C verringerte, während die Photolumineszenz stark zunahm. Aus dem gleichen Grund kann die Beteiligung paramagnetischer Defektzentren ausgeschlossen werden. Daher ist es wahrscheinlich, dass für die Fluoreszenz zwischen 400 und 500 nm diamagnetische atomare Silberpartikel berücksichtigt werden müssen. Weil dagegen die Lumineszenz zwischen 500 und 600 nm sowohl bei Gold- als auch bei Silber-haltigen Proben beobachtet wurde, ist in diesem Fall die Emission einer glasintrinsischen Spezies wahrscheinlich.

7.2.3 SAXS-Spektroskopie

Bisher konnte gezeigt werden, dass synchrotronaktivierte Silbergläser weiß lumineszieren, wobei sich diese Emission durch das Tempern bei 300°C deutlich intensiviert. Weiterhin wurde mit EPR-Spektroskopie bewiesen, dass zwar durch die Aktivierung Silberatome entstehen, deren Signale jedoch im Verlauf des Temperprozesses abnehmen und schließlich nicht mehr nachweisbar sind, während die Photolumineszenz signifikant zunimmt. Daher kann die Emission nicht den isolierten Silberatomen zugeschrieben werden. Eine thermische Behandlung bei 500°C führt dagegen zu einer deutlichen Verringerung der Lumineszenz und zum Auftreten der für Silbernanocluster charakteristischen Oberflächenplasmonenabsorption. Zur Deutung dieser optischen Eigenschaften ist es daher von Bedeutung, die mittlere Größe der Silberpartikel unter den verschiedenen Temperbedingungen zu kennen. Deshalb wurden die Teilchenradien in den Gläsern mit Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) bestimmt. Es wurden Streukurven von nicht aktivierten und aktivierten Silber-dotierten Gläsern nach 240 min Tempern bei 300°C sowie 5, 10 und 20 min Tempern bei 500°C aufgezeichnet. Dabei stellte sich heraus, dass sich die Kurven nach der thermischen Behandlung bei 300°C nicht signifikant von denen unbehandelter Proben unterscheiden und daher in diesen Gläsern offenbar keine Silbernanopartikel vorliegen. Tempern bei 500°C führte dagegen zu einem deutlichen SAXS-Signal. Durch eine nichtlineare Kurvenanpassung sowie unter der Annahme einer Log-Normal-Teilchengrößenverteilung wurden nach 5, 10 und 20 min mittlere Radien von 0,54 nm, 0,51 nm bzw. 0,52 nm ermittelt (Abbildung 7.21c). Die Gläser unterscheiden sich durch eine mit steigender Temperzeit zunehmende Volumenkonzentration von $0,975 \cdot 10^{-3} \%$ nach 5 min auf $1,38 \cdot 10^{-3} \%$ nach 20 min. Die Teilchenzahldichte liegt in den

Proben zwischen $1,24 \cdot 10^{16}$ und $1,75 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und ändert sich nicht systematisch. Unterschiedlich ist jedoch die Breite der Größenverteilung. So kann eine Zunahme dieses Wertes zwischen 5, 10 und 20 min Tempern von 0,10 nm, 0,28 nm zu 0,27 nm festgestellt werden. Die thermische Behandlung verursacht daher eine breiter werdende Teilchengrößenverteilung, während sich der mittlere Teilchenradius und die Teilchenzahldichte jedoch nicht verändern. Der steigende Anteil an größeren Partikeln führt jedoch insgesamt zu einer höheren Volumenkonzentration. Durch RFA konnte in den untersuchten Gläsern ein Silbergehalt von 317 ppm ermittelt werden. Die maximal mögliche Volumenkonzentration würde demnach $1,36 \cdot 10^{-2} \%$ betragen. Dies bedeutet, dass nach 20 min Tempern bei 500°C nur ca. 10 % der Silberatome als Silbernanocluster vorliegen. Der restliche Anteil könnte in Form von Silberionen, atomarer Silberpartikel oder mikrometergroßer Silberteilen existieren. Dies bestätigt auch die Ergebnisse des vorherigen Kapitels, dass nach der Aktivierung Silberionen anhand der charakteristischen Ag^+ -Emission im Glas nachgewiesen werden können (Abbildung 6.15).

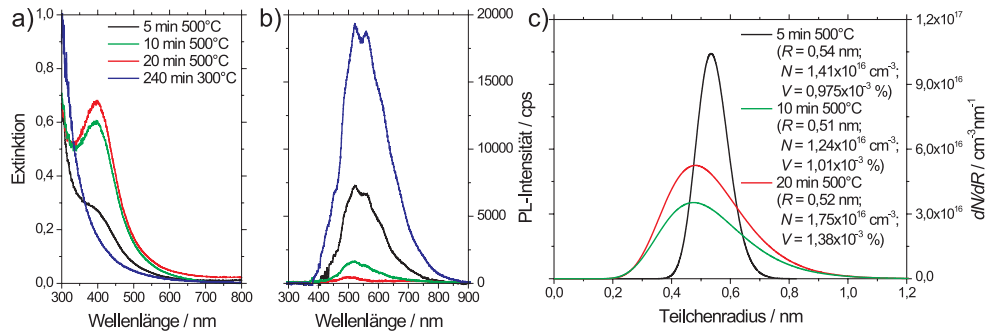


Abbildung 7.21: UV-Vis-Absorptions- (a), Photolumineszenzspektren (b, $\lambda_{exc} = 337 \text{ nm}$) sowie Log-Normal-Teilchengrößenverteilungen, die durch Auswertung der SAXS-Kurven erhalten wurden (c), von synchrotronaktivierten Silber-dotierten Gläsern nach unterschiedlicher thermischer Behandlung. Angegeben sind zudem die mit SAXS bestimmten mittleren Teilchenradien R , die Teilchenzahldichten N sowie die Volumenkonzentrationen V .

Der Vergleich mit den optischen Daten zeigt, dass nach 5 min Tempern bei 500°C die Oberflächenplasmonenresonanz bei 395 nm im UV-Vis-Absorptionsspektrum den Silberpartikeln mit einem Radius von 0,54 nm zugeordnet werden kann (Abbildung 7.21a). Die Zunahme dieser Absorption im Verlauf des Temperns korreliert mit der steigenden Volumenkonzentration der Silbernanopartikel. Die Photolumineszenz nimmt jedoch mit steigen-

der Temperaturzeit bei 500°C ab (Abbildung 7.21b). Die höchste Intensität wird dagegen durch die thermische Behandlung bei 300°C erreicht. Nach dieser Behandlung konnten mit SAXS keine Silbernanopartikel nachgewiesen werden. Weil mit EPR-Spektroskopie die Silberatome und mit SAXS größere Silberpartikel als Ursache für die Lumineszenz ausgeschlossen werden können, soll im nächsten Abschnitt der Beitrag atomarer Silberteilehen diskutiert werden.

7.2.4 Diskussion der silberspezifischen Luminesszenz

Zunächst soll an dieser Stelle die Fluoreszenz bei 400-500 nm und 600-800 nm interpretiert werden, die ausschließlich in aktivierten Silber-dotierten Gläsern auftrat. Die Photolumineszenz atomarer Silberpartikel wurde ausgiebig in Edelgasmatrices untersucht. Ähnlich dem Gold, wurden die Silbermonomere,^[33;109] -dimere^[33;204] und -trimere^[33;111] massenselektiert, mit Edelgasatomen co-kondensiert und spektroskopiert. Darüberhinaus wurden die Photolumineszenzspektren der Tetramere^[112], Oktamere^[113], Nonamere^[205] sowie das Absorptionsspektrum eines Ag_3^+ -Teilchens in Argonmatrices gemessen.^[206] Im vorherigen Abschnitt wurde beschrieben, dass sich die Intensität der Photolumineszenz mit einem Maximum bei 465 nm deutlich bei Tieftemperaturmessungen um 10 K erhöht, während der restliche Teil des Spektrums nur eine geringe Intensitätsänderung erfährt. Weil dieser langwellige Bereich sehr gut mit dem Lumineszenzspektrum eines aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Goldglases übereinstimmt, kann durch Differenzbildung dieser beiden Kurven das Spektrum der silberspezifischen Fluoreszenz erhalten werden und mit den Emissionen der Argonmatrix-isolierten Silberteilehen verglichen werden. Das Ergebnis dieses Verfahrens ist in Abbildung 7.22 dargestellt. Im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm fluoreszieren in Edelgasmatrices ausschließlich die Silbermonomere, -dimere und -tetramere, wobei erstgenannte aufgrund der Ergebnisse der EPR-Spektroskopie ausgeschlossen werden können. Ag_4 emittiert in Argon bei 458 nm und würde damit sehr gut mit dem bei 10 K gemessenen Differenz-Fluoreszenzmaximum des Silberglases bei 455 nm übereinstimmen.^[112]

Wird das Differenz-Photolumineszenzspektrum des aktivierten Silber-dotierten Glases mit einem hochauflösenden Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen, so kann sogar eine Feinstruktur mit Maxima bei 448 und 478 nm beobachtet werden (Abbildung 7.22). Ag_2 luminesziert in Argon mit einem Maximum bei 479 nm.^[33] Diese Emission stimmt sehr gut mit dem Maximum der Silberglaslumineszenz bei 478 nm überein. Der Peak im Differenzspektrum bei 448 nm könnte wiederum durch die Emission der Silbertetramere bei 458 nm erklärt werden, so dass sich das gemessene Spektrum aus der Emission der beiden Silberteilehen zusammensetzen würde.

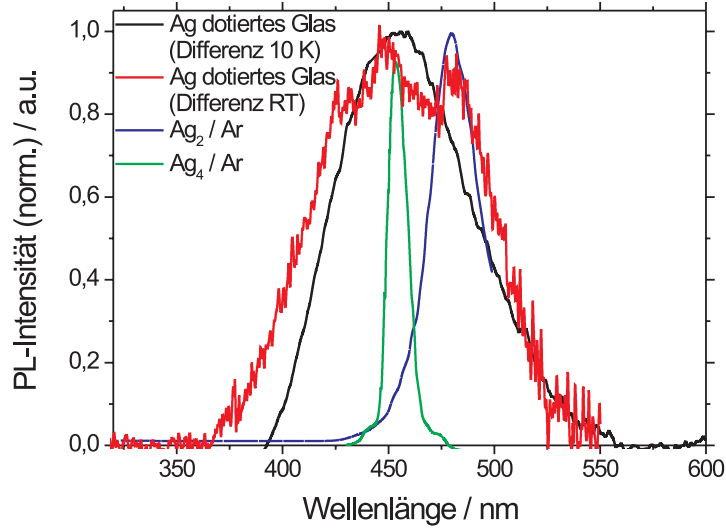


Abbildung 7.22: Differenz aus dem Photolumineszenzspektrum eines aktivierten Silberglases, 240 min bei 300°C getempert und dem eines aktivierten Goldglases, 5 min bei 550°C getempert, aufgezeichnet bei 10 K ($\lambda_{exc} = 360$ nm) und bei RT ($\lambda_{exc} = 337$ nm) mit unterschiedlichen Spektrometern. Zum Vergleich sind die Photolumineszenzspektren Argonmatrix-isolierter Silberdimere^[33] ($\lambda_{exc} = 262$ nm) und Silbertetramere^[112] ($\lambda_{exc} = 405$ nm) dargestellt.

Die Analyse der Anregungsspektren führt ebenfalls zu der Erkenntnis, dass von den diskutierten Matrix-isolierten Silberteilen ausschließlich Silberdimere und -tetramere für die Fluoreszenz des Silberglases in Frage kommen sollten (Abbildung 7.23). In den zuvor beschriebenen Experimenten wurde die Photolumineszenz zwischen 400 und 500 nm mit den Anregungsbanden zwischen 355 und 430 nm in Verbindung gebracht. Das Anregungsspektrum eines Argonmatrix-isolierten Ag₂ weist besonders intensive Banden bei 384 und 444 nm auf, die gut mit den Gaußfunktionen des analysierten Silberglas-Anregungsspektrums bei 393 und 427 nm in Abbildung 7.14 übereinstimmen. Silbertetramere in einer Argonmatrix absorbieren besonders intensiv bei den Wellenlängen 299, 387 und 405 nm, wobei das Maximum eindeutig bei 405 nm liegt. Damit könnten die Banden im Anregungsspektrum des Silberglases bei 315, 393 und 427 nm sehr gut erklärt werden. Die Peaks wären demnach im Glas bezüglich der Argonmatrix systematisch bathochrom verschoben.

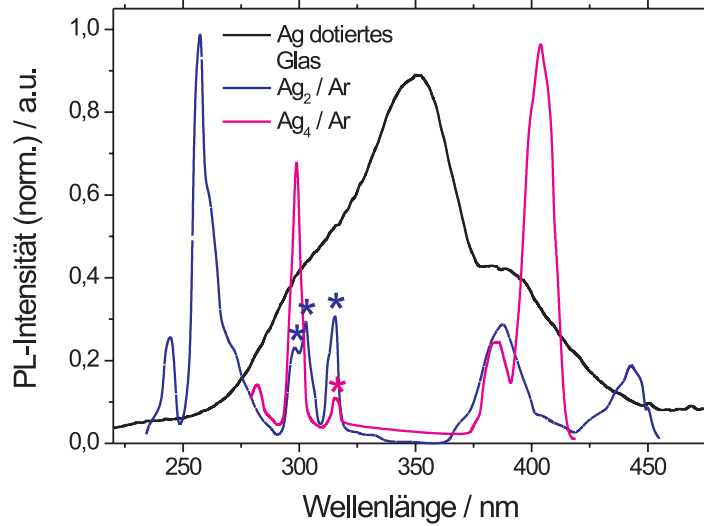


Abbildung 7.23: Anregungsspektren eines aktivierten Silberglases, 240 min bei 300°C getempert ($\lambda_{em} = 500$ nm), sowie Argonmatrix-isolierter Silberdimere^[33] ($\lambda_{em} = 479$ nm) und -tetramere^[112] ($\lambda_{em} = 458$ nm). Die mit * gekennzeichneten Peaks wurden Silbermonomeren zugeordnet.

Allerdings konnte wie beschrieben durch die Variation der Emissionswellenlängen eine Korrelation zwischen der Bande im Anregungsspektrum um 300 nm und der Lumineszenz bei $\lambda \geq 600$ nm festgestellt werden. Deshalb sollte im Wellenlängenbereich um 300 nm zumindest noch ein weiteres Lumineszenzzentrum absorbieren, welches bei 640 nm emittiert. Hier käme das Goldtrimer in Frage, welches in einer Argonmatrix ein Lumineszenzmaximum bei 616 nm aufweist.^[33] Interessanterweise konnte bei der massenselektierten Isolation von Ag_4 in Argonmatrices auch die Photolumineszenz von Ag_3 angeregt werden, das damit offensichtlich auch in der Matrix vorhanden war.^[112] Führt die Anregung mit 405 nm ausschließlich zur Emission des Tetramers bei 458 nm, so konnte bei $\lambda_{exc} = 387$ nm sowohl die Emission des Trimers bei 616 nm als auch die des Tetramers induziert werden. Im synchrotronaktivierten Glas führte die Anregung bei höheren Wellenlängen (355 nm) zu einer verstärkten Lumineszenz im Bereich zwischen 400 und 500 nm, während die Anregung bei niedrigeren Wellenlängen (300 nm) zu einer Intensivierung der Emission im langwelligeren Bereich führte (Abbildung 7.15). Dieses Verhalten könnte durch die bevorzugte Anregung des Silbertetramers bzw. -trimers

verstanden werden.

Alternativ könnten aber auch geladene Teilchen wie z.B. Ag_3^+ zur Lumineszenz beitragen. In einer Argonmatrix wurde für diesen Cluster ein Absorptionsmaximum von 4,2 eV (295 nm) bestimmt,^[206] welches sehr gut mit dem theoretischen Wert des D_{3h} -Isomers von 4,11 eV übereinstimmt^[128] und auch die im Silberglas-Anregungsspektrum ermittelte Bande um 300 nm erklären könnte. Ein Lumineszenzspektrum wurde jedoch bisher nicht aufgezeichnet, so dass die Zuordnung zur 600 nm Emission nicht abschließend geklärt werden kann. Die von anderen Autoren^[207] vorgeschlagene Emission eines Ag_3^{2+} sollte in den hier untersuchten Proben unwahrscheinlich sein, weil eine solche paramagnetische Spezies mit EPR-Spektroskopie nicht nachgewiesen wurde.

Bei der Diskussion muss aber auch berücksichtigt werden, dass im Gegensatz zum Silberdimer beim Silbertrimer und -tetramer unterschiedliche Isomere vorstellbar sind. Theoretische Studien haben gezeigt, dass die Ag_4 -Isomere mit D_{2h} und C_{2v} Symmetrie besonders stabil sind.^[128] Die intensivste Absorption des C_{2v} -Isomers bei 432 nm (2,87 eV) ist beispielsweise um 46 nm (0,34 eV) bathochrom bezüglich der intensivsten Bande des D_{2h} -Isomers bei 386 nm (3,21 eV) verschoben. So kann also aus dem Vorhandensein verschiedener Silberclusterisomere im Glas eine Verschiebung und Verbreiterung der Fluoreszenz- und Absorptionsbanden resultieren, während wahrscheinlich aufgrund der geringen Temperatur in einer Edelgasmatrix nur das thermodynamisch stabilste Isomer vorliegt.

Wie berichtet, führte das Tempern des synchrotronaktivierten Silberglases bei 500°C zu einem Verschwinden der Lumineszenz bei $\lambda \geq 600$ nm, aber auch zu einer signifikanten Abnahme der Lumineszenz bei $\lambda \leq 450$ nm. Die Emission bei 480 nm ist zwar ebenfalls verringert, allerdings weniger stark als in den zuvor erwähnten Wellenlängenbereichen (Abbildung 7.18). Das Tempern bei 500°C führte nachweislich zum Wachstum von Silbernanopartikeln. Demnach sollte auch die Konzentration der atomaren Silberpartikel abnehmen. Dadurch kann die generelle Abnahme der Lumineszenz, die solchen atomaren Silberspezies zugeordnet wurde, auch verstanden werden.

Die Lebensdauer der Photolumineszenz des Silber-dotierten Glases bei $\lambda_{em} = 450$ nm wurde mit 4,1 ns bei 293 K und 5,0 ns bei 8 K bestimmt. Rayner et al. untersuchten mit Photodepletion die optischen Eigenschaften eines Ag_2NH_3 Komplexes.^[208] Die UV-Photodissoziation führte zu einer Lichtemission, die dem $A \rightarrow X$ -Übergang des Silberdimers zugeschrieben werden konnte. Dies würde bedeuten, dass bei der Zersetzung des Ag_2NH_3 ein Ag_2 -Cluster im angeregten Zustand $A^1\Sigma_u$ entsteht. Das dazugehörige Emissionsspektrum wies ein Maximum bei 445 nm auf. Zudem konnte eine Fluoreszenzlebensdauer von 6,3 ns bestimmt werden. Diese Zeitkonstante liegt sehr nah an dem im Glas ermittelten Wert und würde die Zuordnung der Lumineszenz zu ei-

nem solchen Dimer bestätigen. Für Silbertrimere und -tetramere sind bisher keine Lumineszenzlebensdauern veröffentlicht worden, so dass ein Vergleich dieser Daten nicht möglich ist.

7.3 Die Interpretation der „grünen“ Photolumineszenz Gold- und Silber-dotierter Gläser

Wie berichtet, emittieren synchrotronaktivierte Gold-haltige Gläser, die für 5 min bei 550°C thermisch behandelt wurden, intensiv grünes Licht mit Lumineszenzmaxima bei 525 und 555 nm. Eine ähnliche Bande konnte im Photolumineszenzspektrum aktivierter Silbergläser identifiziert werden. Die zeitaufgelösten Messungen haben weiterhin gezeigt, dass die Lebensdauer bei $\lambda_{em} = 500$ nm im Goldglas 26 μs und im Silberglas bei vergleichbaren 56 μs liegt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Lumineszenz in beiden Fällen durch ein sehr ähnliches Emissionszentrum verursacht wird. Aufgrund der perfekt übereinstimmenden Kurvenverläufe im langwelligen Bereich in Abbildung 7.18b sollte es sich dabei sogar um dasselbe (glasintrinsische) Luminophor handeln.

Zur Photolumineszenz Münzmetall-dotierter Gläser wurden insbesondere in den letzten Jahren einige Publikationen veröffentlicht, ohne dass jedoch eine exakte Zuordnung der Emissionszentren erfolgte. So berichteten Paje et al. über eine grüne Lumineszenz mit einem Maximum bei 550 nm in Silberionen-ausgetauschten Natron-Kalk-Silicatgläsern unter Anregung bei 242 nm.^[194] Der zeitliche Verlauf der Emission konnte durch einen biexponentiellen Zerfall mit Lebensdauern von $\tau_1 = 30 \mu s$ und $\tau_2 = 44 \mu s$ beschrieben werden. Weil eine ähnliche Photolumineszenz auch in undotierten Gläsern nachweisbar war, schlugen die Autoren Verunreinigungen als mögliche Ursache vor. In ähnlicher Weise interpretierten Mervic et al. die Emission bei 560 nm ($\lambda_{exc} = 225 - 275$ nm) in natürlichen und synthetischen Quarzgläsern, die allerdings erst nach dem Beschuss mit Neutronen auftrat.^[209] Ein mögliches Lumineszenzzentrum könnte der Schlussfolgerung der Autoren nach durch die Neutronen aktiviert oder aber erst durch diese Behandlung in das Glas eingebracht worden sein. Eine gelblich-weiße Emission wurde bei Anregung mit 365 nm in Gold-dotierten Natron-Kalk-Silicatgläsern beobachtet, die zuvor mit der Fundamentalen eines Ti:Saphir-Femtosekundenlasers bestrahlt worden sind.^[210] Die Lumineszenz wurde photoinduzierten Defektzentren zugeschrieben. In getemperten Kupferionen-ausgetauschten Natron-Kalk-Silicatgläsern konnte ebenfalls eine grüne Emission bei 500 nm un-

ter Anregung mit 270 nm identifiziert werden, die dort allerdings Kupferclustern zugeordnet wurde.^[211] Matarelli et al. untersuchten Silberionen-ausgetauschte Kalk-Natron-Silicatgläser und detektierten eine breite Lumineszenzbande zwischen 400 und 800 nm bei Anregung mit 355 nm.^[207] Die zeitaufgelöste Analyse führte zur Schlussfolgerung, dass sich das Spektrum aus mindestens drei Komponenten zusammensetzt, die Lebensdauern zwischen 3 und 100 μ s aufweisen. Es wurde zudem vorgeschlagen, dass Cluster bestehend aus Ag^+ und Ag^0 wie z.B. Ag_3^{2+} verantwortlich für diese Emissionen sind. Es lässt sich also zusammenfassen, dass breite Lumineszenzbanden in Natron-Kalk-Silicatgläsern auftreten, die Gold, Silber oder Kupfer enthalten und/oder durch ionisierende Strahlung aktiviert wurden. Aufgrund der Ähnlichkeit zwischen den Spektren und weil diese Emissionen mit unterschiedlichen Metallen oder sogar ohne diese Dotierungen erhalten wurden, sollte es sich wie bereits zuvor vermutet auch in diesen Fällen zumindest anteilig um eine intrinsische Glaslumineszenz handeln.

Im Verlauf der Experimente zur Synchrotronaktivierung von mit verschiedenen Ionen dotierten Natron-Kalk-Silicatgläsern stellte sich heraus, dass die Untersuchung synchrotronaktivierter Gläser, welche 0,19 mol% Eu^{3+} enthielten, entscheidend zur Klärung der grünen Photolumineszenz Gold- und Silber-haltiger Proben beitrug. So konnte interessanterweise auch bei diesen Präparaten bei Anregung mit 337 nm eine schwache weißlich-grüne Lumineszenz detektiert werden. Durch eine anschließende thermische Behandlung bei 300°C konnte diese Lichtemission sogar noch etwas intensiviert werden. Die spektroskopische Untersuchung der Europium-dotierten Gläser ergab, dass dieser grünen Photolumineszenz eine Bande mit Maxima bei 525 und 555 nm zugeordnet werden kann, deren Kurvenverlauf nahezu exakt dem des Lumineszenzspektrums der grünen Emission Gold-dotierter Gläser (und somit auch anteilig Silber-dotierter Gläser) entspricht (Abbildung 7.24a).

Die Phosphoreszenz des Eu^{3+} -Ions selbst kann aufgrund der geringen Absorption in diesem Wellenlängenbereich nicht direkt bei 337 nm angeregt werden. Die Intensität des Peaks bei 609 nm, der dem $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang des Eu^{3+} -Ions entspricht, ist daher sehr gering. Diese Emission ist im Gegensatz zur grünen Lumineszenz unabhängig von der Aktivierung und vom Tempern. Im Anregungsspektrum der Europium-haltigen Probe, die aktiviert und für 240 min bei 300°C getempert wurde, können Banden bei 235, 279, 335 und 403 nm identifiziert werden (Abbildung 7.24b).

Zur weiteren Interpretation dieser Phänomene wurden an den Eu-dotierten Proben EPR-spektroskopische Untersuchungen bei 4 K durchgeführt. Während das Eu^{3+} -Ion diamagnetisch ist, kann das paramagnetische Eu^{2+} -Ion in Gläsern durch EPR-Spektroskopie identifiziert werden. Die Analyse der Spektren aktivierter und nicht aktivierter Eu-dotierter Proben ergab,

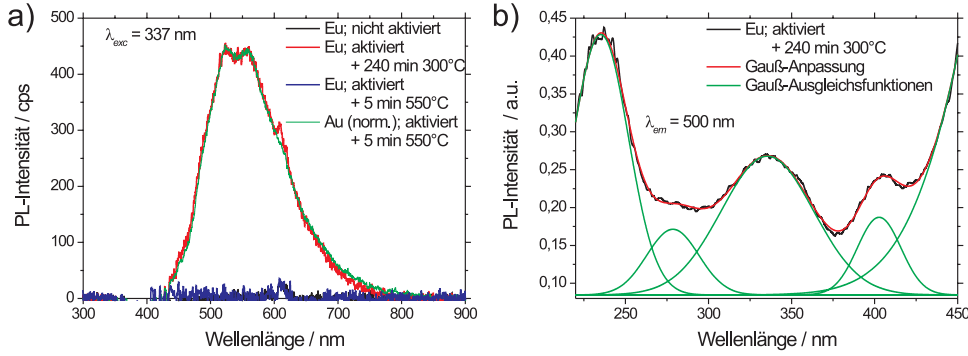


Abbildung 7.24: a) Photolumineszenzspektren Eu-dotierter Gläser nach unterschiedlicher Behandlung und der Vergleich mit dem normierten Spektrum einer Au-dotierten Probe. b) Anregungsspektrum einer aktivierten und für 240 min getemperten Eu-dotierten Probe sowie das Ergebnis der spektralen Gauß-Analyse.

dass erst nach der Synchrotronbestrahlung Signale bei g -Faktoren von 6 auftreten (Abbildung 7.25). Diese Banden können dem Eu^{2+} -Ion zugeordnet werden.^[212] Das bedeutet, dass durch die Aktivierung offensichtlich Eu^{3+} zu Eu^{2+} reduziert wird. Somit verhält sich Eu^{3+} in Analogie zur Reduktion der Gold- und Silberionen in den untersuchten Gläsern und kann offensichtlich durch die Aufnahme eines durch die Bestrahlung entstandenen Elektrons reduziert werden. Weiteres Tempern bei 300°C führt zu keiner Veränderung im EPR-Spektrum.

Das Verhältnis der Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Ionen in einer Probe kann mit L_{III} -XANES-Spektroskopie abgeschätzt werden.^[213] Zu diesem Zweck wurden zunächst Europium(II)- und Europium(III)-Salze als Standardmaterialien mit XANES untersucht (Abbildung 7.26). Es zeigte sich, dass die Oxidationsstufen eindeutig durch die Lage der *white lines* unterschieden werden können. So liegt diese für Eu^{2+} bei 6,971 keV und für Eu^{3+} bei 6,980 keV. Die Untersuchung eines aktivierten Europium-dotierten Natron-Kalk-Silicatglases ergab, dass das XANES-Spektrum dominiert wird von einem Maximum bei 6,980 keV, welches demzufolge Europium(III)-Ionen zugeordnet werden kann (Abbildung 7.26). Dieser Peak weist jedoch zusätzlich eine Schulter bei ca. 6,97 keV auf. Durch Vergleich mit den Standardspektren kann diese Röntgenabsorption Europium(II)-Ionen zugeschrieben werden. Dies bedeutet, dass in Eu^{3+} -dotierten Gläsern Europium auch nach dem Glasschmelzprozess überwiegend als Eu^{3+} -Ion vorliegt. Daneben existiert nach der Aktivierung aber

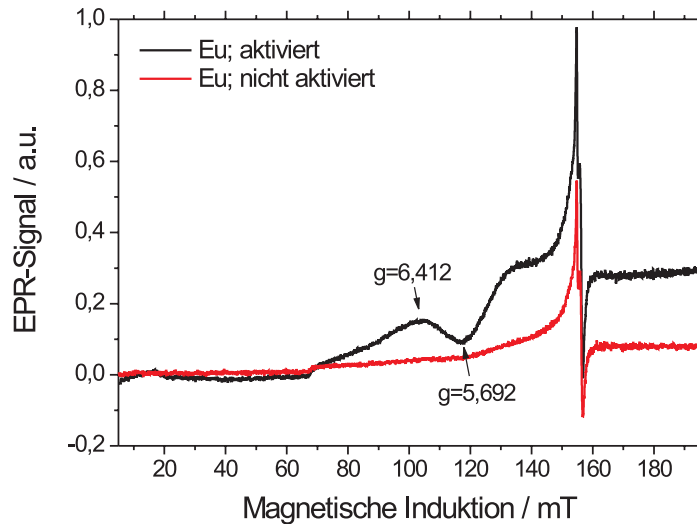


Abbildung 7.25: EPR-Spektren eines Eu-dotierten Glases vor und nach der Synchrotronaktivierung, aufgenommen bei 4 K, 20 dB, AMP: 0,125, gain: 1000. Das Signal bei 155 mT wird durch Fe^{3+} verursacht.

auch ein geringer, aber nachweisbarer Anteil an Eu^{2+} -Ionen. Dieses Ergebnis bestätigt damit die EPR-Messung. Weil bei der XANES-Messung mit Röntgenstrahlung die Probe ebenfalls aktiviert wird, kann der Zustand vor der Aktivierung mit dieser Methode jedoch nicht untersucht werden.

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse ist auch die Interpretation des Anregungsspektrums der aktivierten Eu-dotierten Gläser möglich. So kann die Bande bei 335 nm dem Eu^{2+} -Ion zugeschrieben werden. In der Literatur wird für dieses Ion eine Absorption in diesem Wellenlängenbereich vorhergesagt und dem $4f^7 5d^0 \rightarrow 4f^6 5d^1$ zugeordnet.^[214;215] Es ist weiterhin bekannt, dass Eu^{2+} ein sehr guter Donor zur Anregung verschiedener Luminophore auf der Basis eines Energietransfermechanismus ist. So wird dieser Effekt beispielsweise ausgenutzt, um die sichtbare Photolumineszenz von Nitridosilicaten im UV-Bereich anregen zu können.^[215]

Weil die beobachtete grüne Photolumineszenz auch in den Silber- und Gold-dotierten Gläsern auftritt, ist es wahrscheinlich, dass auch in diesen Fällen ein Energietransfermechanismus in Betracht gezogen werden muss. Während in den Eu-dotierten Gläsern Eu^{2+} -Ionen als Donor fungieren, sollten diese Aufgabe in den Gold- und Silber-dotierten Gläsern die beschriebenen Edelmetall-Silanolatkomplexe und/oder kleine Edelmetallteilchen überneh-

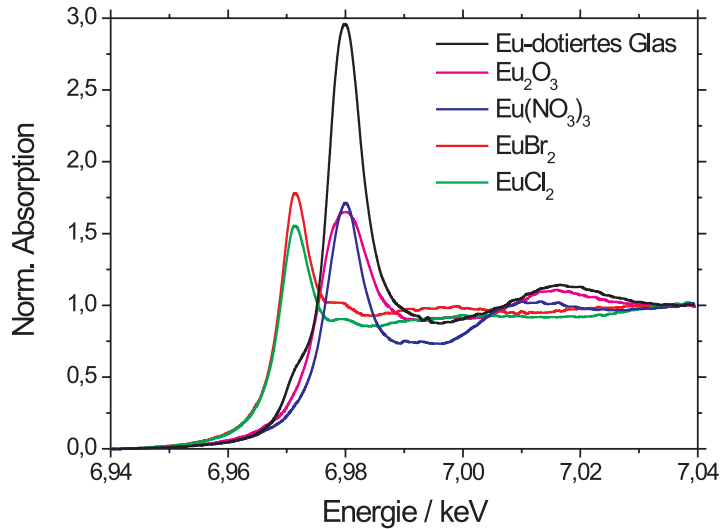


Abbildung 7.26: Eu L_{III} -XANES-Spektren verschiedener Europiumstandardproben verglichen mit dem Spektrum eines mit 0,19 mol% Eu^{3+} dotierten Natron-Kalk-Silicatglases nach der Synchrotronaktivierung.

men. Dies würde auch erklären, warum die Lumineszenz bei unterschiedlicher thermischer Behandlung der Gläser auftritt. So wird diese erst bei 550°C in Goldgläsern induziert, weil sich nur unter diesen Bedingungen die Nukleationszentren $[\equiv\text{Si-O-Au}_2]^\ominus$ bilden können. Das Wachstum der Silbercluster ist dagegen nachweislich bereits bei einer deutlich geringeren Temperatur von 300°C möglich, so dass sich die bei dieser Temperatur ebenfalls auftretende „grüne“ Emission dadurch erklären ließe. Die thermische Behandlung bei 300°C der aktivierten Eu-dotierten Gläser führt wahrscheinlich nur deshalb zu einer erhöhten Lumineszenz, weil die Extinktion der Defektzentren, die nach der Aktivierung durch deren sehr starke Absorption die effiziente Anregung der Eu^{2+} -Ionen verhindern, durch das Tempern signifikant abnimmt.

Aufgrund der (nahezu) übereinstimmenden Photolumineszenzspektren in aktivierten, aber unterschiedlich getemperten Eu-, Au- und Ag-dotierten Gläsern, muss es sich jeweils um das gleiche Lumineszenzzentrum handeln, welches indirekt durch den Energietransfer angeregt werden kann. Die Lumineszenz dieses glasintrinsischen Zentrums sollte auch in undotierten Proben bei $\lambda_{exc} > 337 \text{ nm}$ angeregt werden können. Wie bereits im Zusammenhang mit der roten Lumineszenz des Goldglases diskutiert, sind Verunreinigungen

als Ursache nicht sehr wahrscheinlich, weil die Variation des Reinheitsgrades der eingesetzten Chemikalien zu keiner systematischen Veränderung der optischen Eigenschaften führte. Paramagnetische Defektzentren sollten ebenfalls nicht als Ursache in Frage kommen, weil die Zunahme der Lumineszenz während des Temperns mit der Abnahme der Signalintensitäten der NBO-Loch-, E'- und Elektronenzentren korrelierte und kein zusätzliches EPR-Signal beobachtet werden konnte.

Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Alkali-Silicatgläsern und insbesondere der Absorptionskante beziehen sich überwiegend auf lokalisierte Zustände, den sogenannten L-Zentren, welche aus $[\equiv\text{Si-O-Na}]$ -Struktureinheiten aufgebaut sind.^[45;50] Das L-Zentrum verursacht die Absorption des Glases bei $\lambda = 210$ nm und luminesziert in einem Wellenlängenbereich zwischen 400 und 800 nm. Diese charakteristische Emission konnte in den hier untersuchten undotierten Gläsern beobachtet werden, wenn die Proben bei 234 nm angeregt wurden (Abbildung 7.27). Eine Synchrotronaktivierung und/oder eine thermische Behandlung induzierte keine Änderung des Spektrums oder der Lumineszenzintensität.

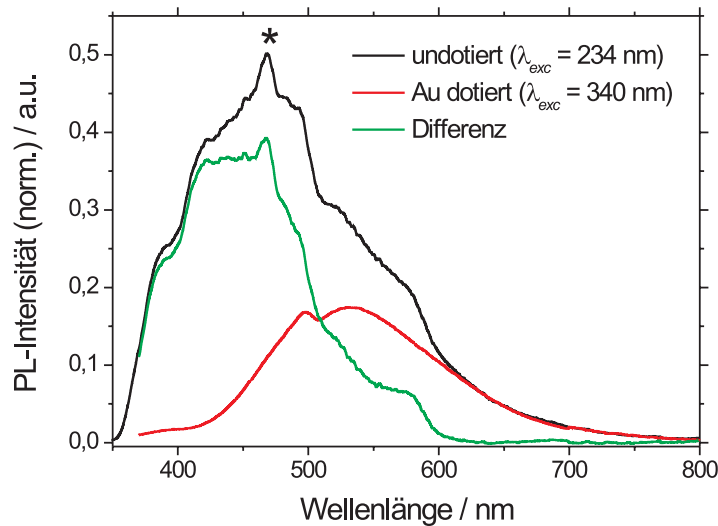


Abbildung 7.27: Photolumineszenzspektrum eines aktivierten undotierten Glases, eines aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Gold-haltigen Glases sowie die Differenz aus beiden. Der mit * gekennzeichnete Peak ist durch eine Beugung zweiter Ordnung des Anregungslichts verursacht.

Im Folgenden soll nun die Frage geklärt werden, ob ein Zusammenhang zwischen der grünen Lumineszenz Eu-, Au- bzw. Ag-dotierter Gläser und der Lumineszenz undotierter Gläser existiert. Zunächst fällt auf, dass das Spektrum des undotierten Glases breiter ist und im Vergleich zur grünen Photolumineszenz beispielsweise eines Gold-dotierten Glases insbesondere bei niedrigeren Wellenlängen deutliche Unterschiede bestehen (Abbildung 7.27). Normiert man jedoch das Photolumineszenzspektrum des Goldglases derart, dass die Intensität bei 640 nm der Intensität des Spektrums der undotierten Probe entspricht, so kann eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den Kurvenverläufen in diesem spektralen Bereich festgestellt werden (Abbildung 7.27). Durch die Bildung der Differenz dieser beiden Spektren wird ersichtlich, dass die beiden Kurven im Wellenlängenbereich zwischen 600 und 800 nm sogar nahezu perfekt übereinstimmen. Diese Erkenntnis bestätigt die Vermutung, dass die in Gold-, Silber- und Europium-dotierten Gläsern detektierte grüne Lumineszenz, zumindest anteilig, auch bei undotierten Proben beobachtet werden kann und es sich daher tatsächlich um eine intrinsische Glasemission handelt.

Die Analyse der Anregungsspektren weist jedoch auf signifikante Unterschiede zwischen den Au- und undotierten Gläsern hin (Abbildung 7.28). Das Spektrum des Goldglases konnte in vier Gaußfunktionen mit Maxima bei 241, 298, 343 und 390 nm zerlegt werden. Analysiert man das Anregungsspektrum einer undotierten Probe, so erhält man eine intensive Bande bei 234 nm, zwei weniger intensive Peaks bei 285 und 400 nm sowie eine sehr schwache Bande bei 365 nm. Der Vergleich der Spektren zeigt, dass die Banden bei 234 nm und 400 nm aufgrund der Bandenlage und der relativen Intensität den Peaks bei 241 nm und 390 nm des Gold-dotierten Glases entsprechen könnten. Nicht erklärt werden kann jedoch die augenfällige Diskrepanz im Wellenlängenbereich zwischen 275 und 375 nm, in dem die Lumineszenz des undotierten Glases fast gar nicht, in der Gold-haltigen Probe jedoch maximal angeregt werden kann. Der Vergleich mit dem Anregungsspektrum des Silberglases führt zu ähnlichen Beobachtungen (Abbildung 7.29). Die schwach ausgeprägte Bande bei 236 nm könnte dem Peak bei 234 nm des undotierten Glases zugeordnet werden. Die besonders intensiven Maxima bei 315, 352 und 427 nm finden keine vergleichbaren Entsprechungen. Der Peak bei 393 nm könnte zwar dem Peak des undotierten Glases bei 400 nm zugeschrieben werden, wäre aber deutlich intensiver als die Bande bei 236 nm, würde damit nicht mit den relativen Intensitäten der Peaks des undotierten Glases übereinstimmen und ist daher wahrscheinlich den zuvor diskutierten Silberclustern und nicht einem intrinsischen Glasabsorptionszentrum zuzuschreiben.

Um zu überprüfen, ob die beobachtete Absorption des undotierten Glases bei 234 nm durch die optischen Eigenschaften des L-Zentrums beschrieben

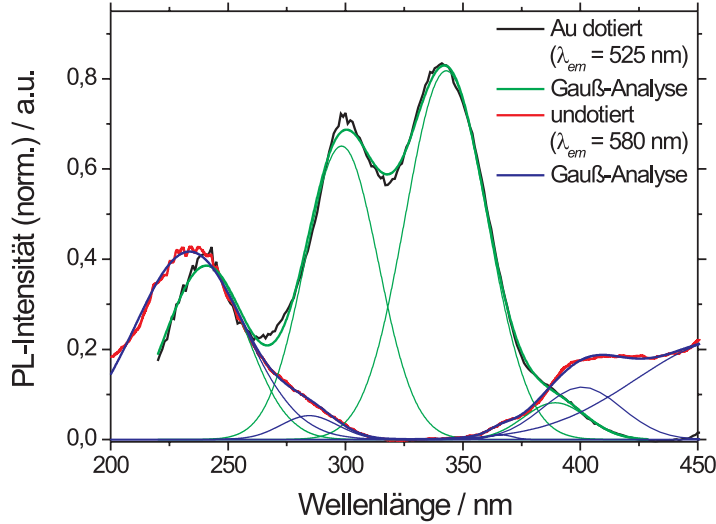


Abbildung 7.28: Anregungsspektrum eines undotierten und eines aktivierten Gold-dotierten und für 5 min bei 550°C getemperten Glases. Weiterhin sind die Ergebnisse der spektralen Gauß-Analyse dargestellt. Man beachte, dass das Streulicht im Spektrum des undotierten Glases zwischen 350 und 450 nm ebenfalls durch eine Gaußfunktion beschrieben wurde.

werden kann, wurden die optischen Übergänge und Oszillatorenstärken einer solchen Verbindung mit *cluster model* TD-DFT berechnet. Dabei wurde in Analogie zu den Gold-Silanolatkomplexen die Glasstruktur durch einen $[\text{Si}_5\text{O}_9\text{H}_7]^\ominus$ -Cluster mit Edingtonit-Käfigstruktur modelliert, an dem ein Natriumkation gebunden ist. Als Ergebnis wurden Absorptionsübergänge bei 202 nm ($f = 0,0073$), 206 nm (0,0064), 268 nm (0,0184) und 281 nm (0,0066) erhalten. Diese würden demnach sehr gut die Bande bei 234 nm im Anregungsspektrum des undotierten Glases erklären (Abbildung 7.30) und damit die Zuordnung der optischen Eigenschaften zum L-Zentrum unterstützen.

Bis hierhin lässt sich festhalten, dass die grüne Lumineszenz intrinsischer Natur ist und nur in Gold-, Silber- und Europium-dotierten Gläsern im Bereich zwischen 300 und 400 nm angeregt werden kann. Im Gegensatz dazu wird diese Emission in undotierten Proben mit deutlich schwächerer Intensität und nur bei Anregung um 230 nm und 400 nm erhalten. In den zuvor beschriebenen Studien konnte gezeigt werden, dass sich durch die Synchrotronaktivierung in den Gläsern atomare Edelmetallpartikel bzw. Edelmetall-Silanolatkomplexe bilden. Daher ist ein Energietransfer zwischen den Edel-

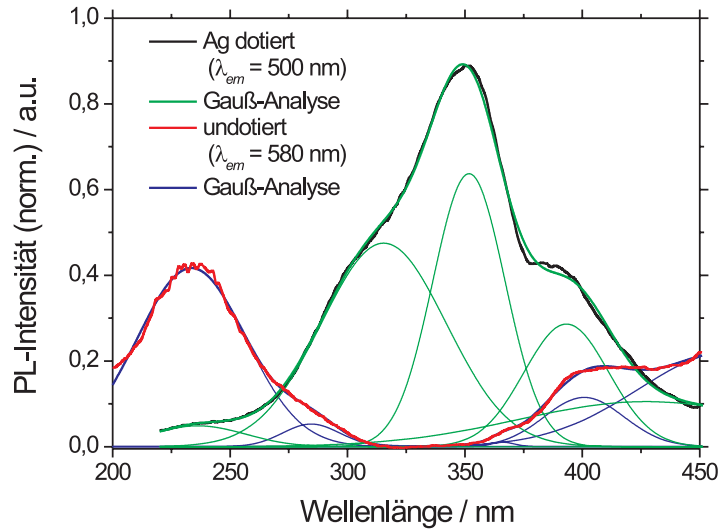


Abbildung 7.29: Anregungsspektrum eines undotierten und eines aktivierten Silber-dotierten und für 240 min bei 300°C getemperten Glases. Weiterhin sind die Ergebnisse der spektralen Gauß-Analyse dargestellt. Man beachte, dass das Streulicht im Spektrum des undotierten Glases zwischen 350 und 450 nm ebenfalls durch eine Gaußfunktion beschrieben wurde.

metallverbindungen und dem Glaslumineszenzzentrum naheliegend. Hierzu würden die Donoren die Energie bei 337 nm absorbieren und auf den Glasakzeptor mit einer Absorption bei 400 nm transferieren. Die Anregungsspektren der Gold- und Silber-dotierten Gläser in den Abbildungen 7.28 und 7.29 zeigen jedoch, dass die grüne Lumineszenz durch den Energietransfer im Fall des Goldglases ungefähr siebenmal und beim Silberglas sogar 70mal so effizient angeregt werden kann als bei direkter Anregung des undotierten Glases bei 400 nm. Durch einen „klassischen“ Singulett-Singulett-Energietransfer ist diese Emissionsverstärkung nicht erklärbar. In diesem Fall sollte die Lumineszenzintensität einer indirekten Anregung maximal die Intensität der direkten Anregung erreichen können. Allerdings würde ein Triplett-Triplett-Energietransfer eine Verstärkung ermöglichen, wenn der Absorptionsquerschnitt der direkten Singulett-Triplettanregung klein ist, die Lumineszenzquantenausbeute einer Triplett-Singulett-Emission dagegen relativ groß. Dieses Phänomen wird auch als Triplettensensibilisierung bezeichnet.^[216] So könnte es sich bei der Absorption bei 400 nm des undotierten Glases um einen Singulett-Triplett-Übergang des L-Zentrums handeln. Trukhin konnte der

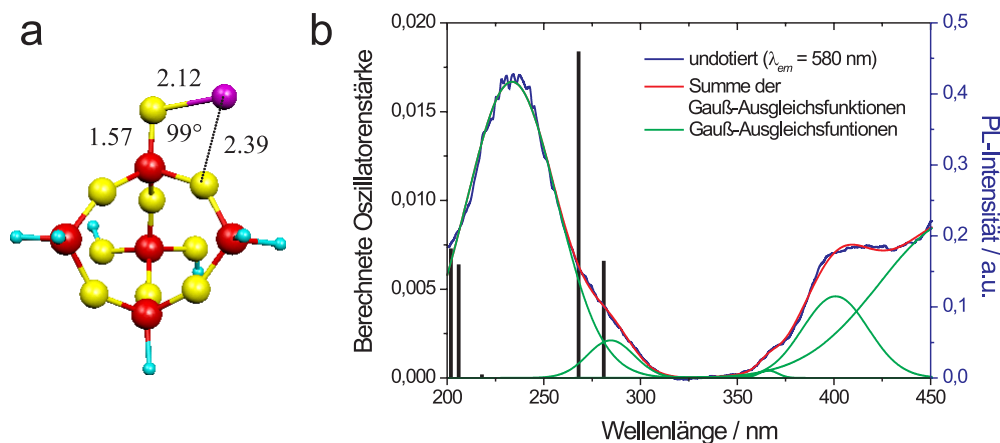


Abbildung 7.30: a) Optimierter $[\text{Si}_5\text{H}_9\text{O}_7]^\ominus\text{Na}^\oplus$ -Cluster mit Edingtonit-Käfigstruktur als Modell für ein an ein Silanolatzentrum gebundenes Natriumkation, dem L-Zentrum. Farbcode: Blau, H; rot, Si; gelb, O; violett, Na. Bindungsabstände in Angström. b) Berechnete Oszillatorenstärken von a) und Vergleich mit dem Photolumineszenzanregungsspektrum eines undotierten Natron-Kalk-Silicatglases.

Emission des L-Zentrums aufgrund der Lebensdauern sowohl im Nano- als auch im Mikrosekundenbereich Singulett-Singulett- und Singulett-Triplett-Übergänge zuordnen.^[45;50] Dies würde auch erklären, warum das Photolumineszenzspektrum des undotierten Glases bei Anregung mit 234 nm nicht nur aus der grünen Emission, sondern auch aus Anteilen im Blauen besteht, die demnach einem Singulett-Singulett-Übergang und somit einer Fluoreszenz zugeordnet werden könnten (Abbildung 7.27). Es ist zudem bekannt, dass bei schweren Elementen wie insbesondere dem Gold (und in abgeschwächter Form auch bei Silber und Europium) das Verbot des *intersystem crossing* (isc) zwischen dem angeregten Singulettzustand und einem Triplettzustand aufgrund der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung gelockert ist. Über einen Energietransfer ausgehend vom Triplettzustand der Metalldonoren könnte daher der Triplettzustand des Glasakzeptors effizienter bevölkert werden können als bei der direkten, „strenger“ Spin-verbotenen Anregung, so dass unter diesen Voraussetzungen die in dotierten Proben deutlich intensivere glasintrinsische grüne Emission erklärt werden kann. Der vorgeschlagene Energietransfermechanismus ist in der Abbildung 7.31 schematisch dargestellt.

Um die Gültigkeit des postulierten Energietransfer-Mechanismus zu beweisen, sind die Gold- bzw. Silber-dotierten Gläser mit Lanthanoidionen co-

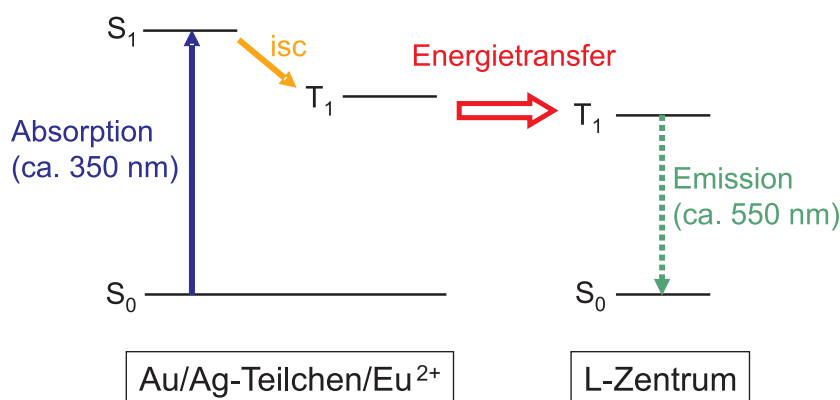


Abbildung 7.31: Schematische Darstellung der Lumineszenzverstärkung in synchrotronaktivierten Gold-, Silber- und Europium-dotierten Gläsern. Gold- und Silberteilchen (isoliert oder als Silanolatkomplex) bzw. Eu^{2+} , die durch die Aktivierung und eine anschließende thermische Behandlung erzeugt wurden, absorbieren effizient um 350 nm (Singulett-Singulett-Anregung). Durch *intersystem crossing* (isc) erfolgt die Bevölkerung des Triplettzustandes. Die dipolare Wechselwirkung mit dem Triplettzustand des glasintrinsichen L-Zentrums führt zu einem Energietransfer zwischen den Triplettzuständen. Anschließend erfolgt der T_1 - S_0 -Übergang unter Emission der Photonen im Wellenlängenbereich um 550 nm (grüne Lumineszenz).

dotiert worden, weil diese ähnliche photophysikalische Eigenschaften wie das glasintrinsische L-Zentrum aufweisen und daher ebenfalls als Akzeptor fungieren könnten. Durch eine anschließende Aktivierung und Tempern sollte geprüft werden, ob die Photolumineszenz dieser Ionen genauso wie die Lumineszenz des L-Zentrum bei indirekter Anregung signifikant über den Energietransferprozess verstärkt werden kann. Die Ergebnisse werden im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt.

7.4 Die Verstärkung der Lanthanoid-Lumineszenz

Lanthanoide besitzen einzigartige chemische und physikalische Eigenschaften, die auf die besondere Elektronenkonfiguration zurückzuführen sind. So werden in der Lanthanoidgruppe die f-Orbitale aufgefüllt, die jedoch durch die besetzten $5p^6 6s^2$ Unterschalen abgeschirmt werden. Aus dieser Besonderheit ergibt sich, dass die Laporte-verbotenen f-f-Übergänge sehr niedrige molare Absorptionskoeffizienten aufweisen und das Photolumineszenzspek-

trum aus sehr schmalen Linien im sichtbaren und NIR-Bereich besteht. Die Wechselwirkung von Lanthanoidionen mit Edelmetallen hat in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erregt, weil durch die Oberflächenplasmonenresonanz die photonische Modendichte (*photonic mode density*, PMD) der emittierenden Ionen und damit die Anregungseffizienz sowie die strahlende Zerfallsrate drastisch erhöht werden können.^[217;218]

Der große Nachteil der Lanthanoidlumineszenz ist jedoch, dass die Oszillatorenstärken relativ klein und die Linien des Anregungsspektrums sehr schmal sind, so dass bei der Lumineszenzanregung intensives Licht mit der passenden Wellenlänge benötigt wird. Dies bedeutet aber, dass die Anregung mit schmalen Laserlinien sehr schwierig ist und zudem bei unterschiedlichen Energien absorbierende und emittierende Lanthanoidionen nicht gleichzeitig bei einer Wellenlänge angeregt werden können. Dies ist jedoch eine Voraussetzung zur Herstellung verschiedenfarbig lumineszierender Leuchtstoffe wie z.B. in Weißlichtdioden. Deshalb wird nach Verbindungen mit einem breiten Anregungs- und Lumineszenzspektrum gesucht, die effizient die Energie über einen Energietransferprozess auf die Lanthanoide übertragen können. Alternativ könnten Metalle basierend auf der Oberflächenplasmonenresonanz die bereits erwähnte Erhöhung der PMD der Emitter und damit eine Lumineszenzverstärkung verursachen. Aus diesen Gründen studierten Malta et al. bereits 1985 den Einfluss des Silberclusterwachstums auf die Lumineszenz von Eu^{3+} in Borosilicatgläsern.^[219] Dabei stellte sich heraus, dass in Silberhaltigen Proben tatsächlich die sichtbare Photolumineszenz der Europiumionen erhöht wird. In Anlehnung an den SERS-Effekt schlugen sie vor, dieses Phänomen als elektromagnetische Feldverstärkung des Anregungslichts durch die Oberflächenplasmonenresonanz der Silbernanopartikel zu deuten, was schließlich zu einer verstärkten Lumineszenz der Europiumionen, die sich in der Nähe dieser Partikel befinden, führen sollte. Alternativ wurde aber auch ein Energietransfer zwischen den Silbernanopartikeln und den Lanthanoidionen diskutiert. Die Erklärung der Photolumineszenzverstärkung durch plasmonische Nanopartikel wird selbst in aktuellen Arbeiten über Eu^{3+} ,^[220] Er^{3+} ,^[221] oder Pr^{3+} -dotierte Gläser^[222] herangezogen. Demgegenüber stehen jedoch Untersuchungen an Er^{3+} -haltigen Gläsern, die zwar Silber, aber keine Silbernanopartikel enthalten und dennoch die 1540 nm Emission des Lanthanoidions bei nicht-resonanter Anregung verstärken.^[207;223;224] In diesen Fällen wird ein Feldverstärkungseffekt ausgeschlossen und stattdessen definitiv ein Energietransfermechanismus vorgeschlagen. Demnach sollen Paare von Silberionen und/oder neutralen Silberatomen das Absorptionszentrum darstellen und die Energie auf die Lanthanoidakzeptoren übertragen können. Ein ähnlicher Energietransferprozess basierend auf sub-nanometergroßen Goldclustern wird auch für die Verstärkung der Er^{3+} -Emission in Gold-dotierten

Silicatgläsern diskutiert.^[225]

Um den postulierten Energietransfermechanismus zur Verstärkung der grünen Lumineszenz in Gold- und Silber-dotierten Gläsern zu überprüfen und die widersprüchlichen Aussagen über die Lumineszenzverstärkungsmechanismen zu klären, wurden die in dieser Arbeit untersuchten Gold- und Silber-haltigen Gläser mit Lanthanoidionen (Eu, Sm, Tb, Dy) dotiert. Weil durch die Methode der synchrotronaktivierten Nukleation Gläser hergestellt werden können, die ausschließlich atomare Edelmetallteilchen enthalten und der Radius größerer (plasmonischer) Partikel durch nachträgliches Tempern exakt eingestellt werden kann, sollten die beiden Verstärkungsmechanismen, Feldverstärkung durch Oberflächenplasmonenanregung oder Energietransfer durch atomare Edelmetallteilchen, eindeutig unterschieden werden können.

7.4.1 Die Phosphoreszenz des trivalenten Europiumions

Die Natron-Kalk-Silicatgläser wurden für diese Experimente mit 0,037 mol% Ag bzw. 0,005 mol% Au und 0,19 mol% des entsprechenden Lanthanoidsalzes dotiert. Photolumineszenzspektren der mit Gold und Europium codotierten Gläser wurden vor der Synchrotronaktivierung, nach der Synchrotronaktivierung sowie nach dem Tempern bei 300°C und 550°C aufgezeichnet. Zum Vergleich wurden auch ausschließlich mit 0,19 mol% Europium dotierte Proben hergestellt und derselben Behandlung unterzogen. Zunächst bleibt festzuhalten, dass sich die bereits ausführlich diskutierte Silber- oder Gold-spezifische Photolumineszenz in Europium-haltigen Gläsern ähnlich verhält wie in lanthanoidfreien Proben. So kann auch hier in Gold-dotierten Glasproben nach der Aktivierung die rote Lumineszenz bei 753 nm im Spektrum identifiziert werden, die den Golddimeren zugeordnet wurde. Das Tempern bei 300°C führt zum Verschwinden dieser Emission. Eine fünfminütige thermische Behandlung bei 550°C induziert die grüne Lumineszenz. Neben der Bande mit den Maxima bei 525 und 555 nm können aber im Photolumineszenzspektrum auch die charakteristischen Emissionslinien des Eu^{3+} -Ions bei 586 und 609 nm beobachtet werden (Abbildung 7.32), die den Übergängen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ und $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ zugeordnet werden können.^[226] Ein sehr schwacher Peak bei 609 nm kann ebenfalls im Spektrum des ausschließlich Eu^{3+} -haltigen Glases unter 337 nm Anregung identifiziert werden (Abbildung 7.32). Normiert man das Emissionsspektrum einer ausschließlich Gold-dotierten Probe derart, dass die Maxima bei 525 und 555 nm mit denen des Au/Eu-codotierten Glases übereinstimmen, kann diese Kurve als Basislinie für die quantitative Intensitätsbestimmung der Eu^{3+} -Emission verwendet werden. Auf diese Art

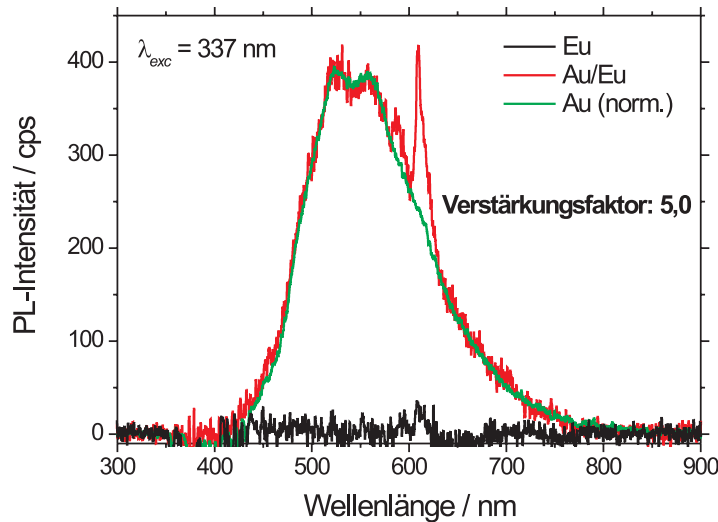


Abbildung 7.32: Photolumineszenzspektrum eines Au/Eu-codotierten, Au-dotierten (normiert) und Eu-dotierten Natron-Kalk-Silicatglases. Alle Proben wurden aktiviert und für 5 min bei 550°C getempert.

kommt man zu dem Ergebnis, dass die Eu^{3+} -Photolumineszenz um den Faktor 5,0 durch die Golddotierung bei nicht-resonanter Anregung mit 337 nm verstärkt wird (Abbildung 7.32). Weiteres Tempern bei 550°C führt zu einer Verringerung und schließlich zur Auslöschung sowohl der grünen glasspezifischen als auch der Europiumlumineszenz. Das bedeutet, dass die beiden Emissionen offensichtlich eng miteinander zusammenhängen.

Die Analyse der Photolumineszenz der Europium- und Silber-codotierten Gläser zeichnet ein ähnliches Bild. Es zeigt sich, dass die Eu^{3+} -Emission nur dann intensiv nicht-resonant bei 337 nm angeregt werden kann, wenn die Proben aktiviert und bei 300°C getempert werden (Abbildung 7.33). Unter diesen Bedingungen wird auch die Intensität der weißen Lumineszenz maximal. Allerdings ist deren Intensität um ca. 15 % geringer als ohne Eu^{3+} -Dotierung. Die thermische Behandlung bei 500°C führt dagegen zu einer Abnahme sowohl der Lanthanoid- als auch der Silber- bzw. glasspezifischen Emission (Abbildung 7.33). Damit bestätigt diese Korrelation zwischen der Silberglas- und der Lanthanoidlumineszenz den Befund der Untersuchung Au/Eu-codotierter Proben, dass die Lanthanoidemission unter den Temperaturbedingungen maximal wird, wenn auch die grüne bzw. weiße Photolumines-

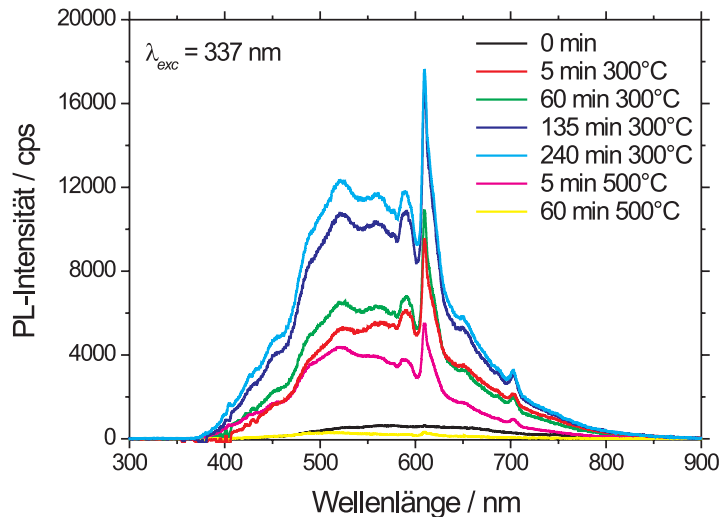


Abbildung 7.33: Photolumineszenzspektren eines Ag/Eu-codotierten Glases, synchrotronaktiviert und bei verschiedenen Temperaturen behandelt.

zenz am intensivsten ist. Die quantitative Analyse der Photolumineszenzspektren der Silber-haltigen Gläser ergibt, dass nach 240 min Tempern bei 300°C und unter nicht-resonanter Anregung bei 337 nm die Lumineszenz der Eu^{3+} -Ionen im Vergleich zu Silber-freien Proben um den Faktor 250 verstärkt ist (Abbildung 7.34). Der Unterschied des Verstärkungsfaktors im Vergleich zu dem des Gold-haltigen Glases liegt wahrscheinlich hauptsächlich in der deutlich geringeren Goldkonzentration, die ungefähr nur 1/7 der Silberkonzentration entsprach. Strohhöfer und Polman ermittelten im Übrigen eine ähnliche maximale Verstärkung der Er^{3+} -Emission bei 1540 nm um den Faktor 220 in Borosilicatgläsern, die 3 at% Silber (durch Ionenaustausch) enthielten und zuvor durch Ionenbeschuss mit Erbium dotiert worden waren.^[223]

Der Zusammenhang zwischen dem Silbergehalt, der weißen und der Eu^{3+} -Emission wurde auch durch die Variation der Silberkonzentration untersucht. Die Photolumineszenzspektren der jeweils mit 0,19 mol% Eu^{3+} dotierten Gläser, die unterschiedliche Silberkonzentrationen enthielten, jeweils aktiviert und für 120 min bei 300°C getempert wurden, sind in Abbildung 7.35 dargestellt. Es zeigt sich, dass sich sowohl die weiße als auch die charakteristische Eu^{3+} -Lumineszenz mit steigender Silberkonzentration intensiviert. Dieser Zusammenhang wird durch die graphische Darstellung der Lumineszenzintensität bei 520 nm sowie der Intensitätsdifferenz zwischen 609 und

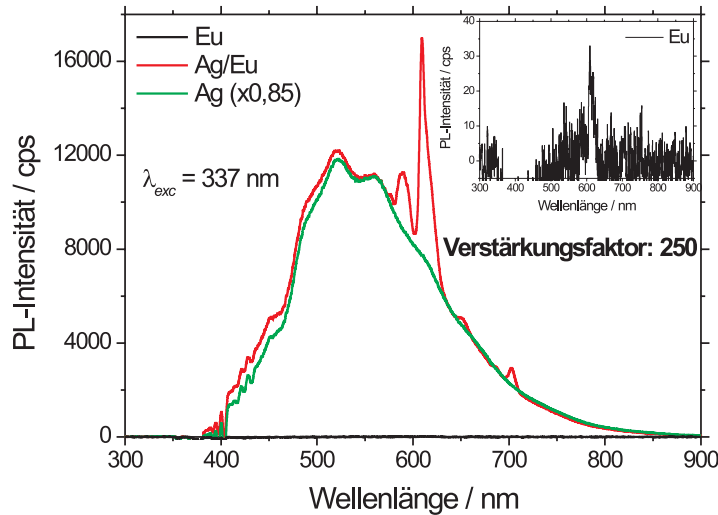


Abbildung 7.34: Photolumineszenzspektrum eines Europium-, Silber-dotierten (normiert) und Europium- und Silber-codotierten Natron-Kalk-Silicat-glasses. Die beiden zuletzt genannten Proben wurden aktiviert und für 240 min bei 300°C getempert.

635 nm (die damit annähernd der untergrundkorrigierten Intensität des Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergangs entsprechen sollte) in Abhängigkeit vom Ag^+ -Ausgangsgehalt noch deutlicher sichtbar (Abbildung 7.36a). Trägt man die Intensität der weißen Lumineszenz bei 520 nm und die der Eu^{3+} -Emission für die unterschiedlichen Silberkonzentrationen gegeneinander auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abbildung 7.36b). Aus der linearen Regression resultiert ein Anstieg von 1,77. Dies bedeutet, dass das Verhältnis zwischen der glasintrinsischen Emission bei 520 nm und der Eu^{3+} -spezifischen Lumineszenz bei 609 nm konstant ist, so dass offenbar eine direkte Korrelation zwischen den dazugehörigen Lumineszenzzentren bestehen muss. Dieses Phänomen bestätigt daher sehr gut die Annahme des zuvor diskutierten Energietransfer-Prozesses, bei dem sowohl das glasintrinsische als auch das Lanthanoidemissionszentrum durch die Edelmetallpartikel angeregt werden.

Bisher wurde die Photolumineszenz bei nicht-resonanter Anregung der Eu^{3+} -Ionen bei 337 nm untersucht. Europium absorbiert jedoch sehr intensiv (und daher resonant) bei 393 nm. Diese Absorption kann dem $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ -Übergang zugeordnet werden.^[226] Die resonante Anregung bei dieser Wellenlänge verursacht demnach die charakteristische Emission mit den Maxima

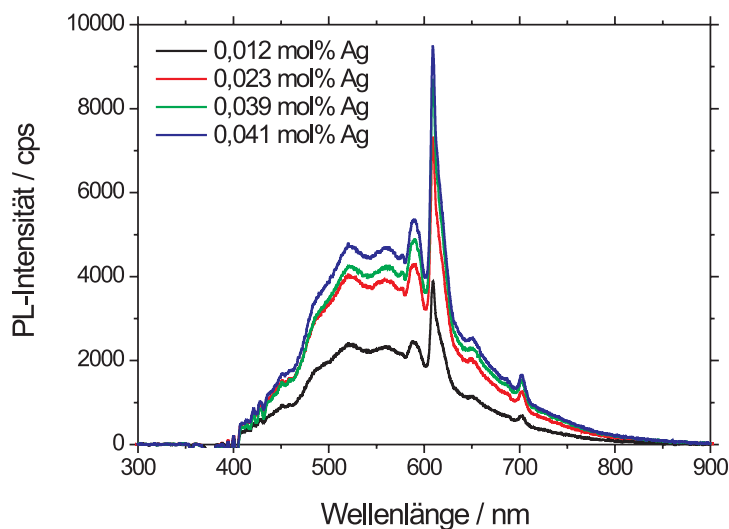


Abbildung 7.35: Photolumineszenzspektren ($\lambda_{exc} = 337$ nm) von aktivierten und für 120 min 300°C getemperten Proben, die jeweils 0,19 mol% Eu^{3+} und unterschiedliche Silberkonzentrationen enthalten.

bei 586 und 609 nm. Der Vergleich der aktivierten und nicht aktivierten Eu^{3+} -dotierten Gläser zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Lumineszenzintensitäten (Abbildung 7.37). Auch bei Au/Eu- und Ag/Eu-codotierten Proben ist die lanthanoidspezifische Emission unabhängig von der Aktivierung und der thermischen Behandlung. Das bedeutet, dass die resonante Anregung im Gegensatz zur nicht-resonanten nicht durch die Edelmetalle und die Behandlung des Glases beeinflusst wird.

In Abbildung 7.38 ist das Anregungsspektrum eines Gold- und Europium-codotierten Natron-Kalk-Silicatglases vor der Aktivierung und nach der Aktivierung und der thermischen Behandlung für 5 min bei 550°C zu sehen. In beiden Spektren können u.a. die intensiven Absorptionslinien des Eu^{3+} -Ions bei 393 und 465 nm identifiziert werden. Es wird aber auch ersichtlich, dass ausschließlich das aktivierte Glas im Wellenlängenbereich um 337 nm absorbiert. Aus diesem Grund kann verstanden werden, warum die Eu^{3+} -Emission ausschließlich in Edelmetall-haltigen und aktivierten Proben bei 337 nm angeregt werden kann. Aus der Analyse der Anregungsspektren Gold-dotierter Proben ging hervor, dass die grüne Photolumineszenz maximal bei 298 und 343 nm angeregt werden kann. Diese Absorption wurde einem Golddimer zugeschrieben, welches an einer Silanolateinheit gebunden ist. Zum Vergleich

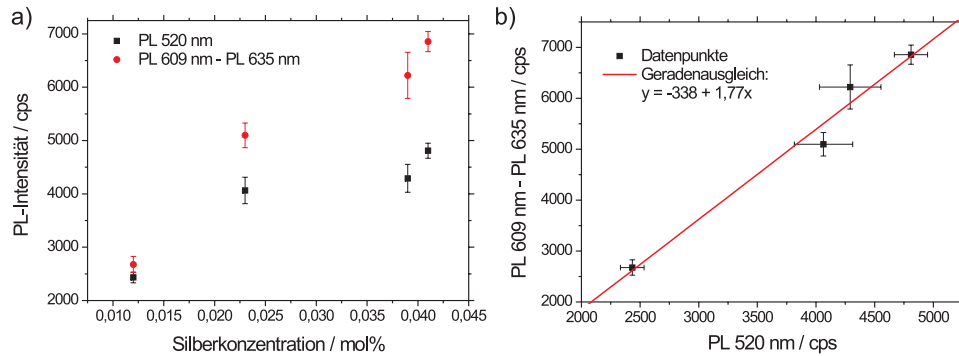


Abbildung 7.36: a) Graphische Darstellung der PL-Intensität bei 520 nm bzw. der Differenz der Intensitäten zwischen 609 und 635 nm, die damit ausschließlich der Emission des Eu^{3+} -Ions entsprechen sollte, in Abhängigkeit von der Silberkonzentration, die durch RFA ermittelt wurde. b) Auftragung der Intensität bei 520 nm gegen die Differenz zwischen 609 und 635 nm sowie das Ergebnis der linearen Regression.

der Anregungsspektren Eu^{3+} -haltiger und -freier Gläser wurde vom Anregungsspektrum der aktivierten und getemperten Au/Eu-codotierten Probe das Spektrum einer Eu-dotierten Probe abgezogen. Das resultierende Differenzspektrum weist eine sehr große Ähnlichkeit zum Anregungsspektrum eines aktivierten Goldglases auf (Abbildung 7.38). Allerdings wird bei der Emissionswellenlänge von 611 nm nicht nur das Anregungsspektrum der Eu^{3+} Emission sondern auch das der grünen Lumineszenz gemessen. Deshalb wurde von dem Differenzspektrum noch das Anregungsspektrum bei $\lambda_{em} = 611$ nm eines entsprechend behandelten Gold-dotierten Glases abgezogen. Als Ergebnis geht nun hervor, dass die Eu^{3+} Emission maximal bei 298 nm nicht-resonant angeregt werden kann (Abbildung 7.38). Der Vergleich mit den Banden der resonanten Absorption zeigt jedoch, dass dieser Effekt vergleichsweise klein ist und die Emission deutlich effektiver resonant bei 393 oder 495 nm anregbar ist.

Entsprechende Experimente wurden auch an den Ag/Eu-codotierten Gläsern durchgeführt. Die Analyse der Anregungsspektren zeigt, dass die Eu^{3+} -Emission unabhängig vom Silbergehalt mit gleicher Intensität resonant angeregt werden kann (Abbildung 7.39). Werden die Europium-spezifischen Banden vom Anregungsspektrum abgezogen so fällt auf, dass sich dieses Differenzspektrum vom Anregungsspektrum des ausschließlich Silber-haltigen Glases unterscheidet. Die Differenz der beiden sollte wiederum das Anre-

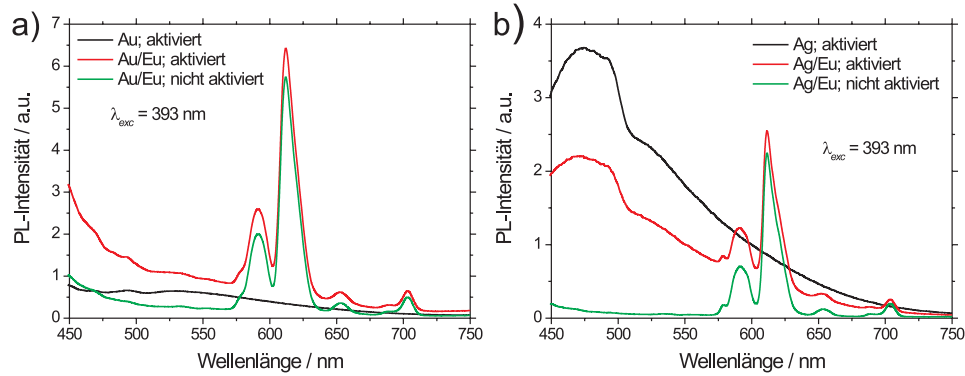


Abbildung 7.37: Photolumineszenzspektren Eu-dotierter Gläser bei resonanter Anregung. a) Aktivierter und nicht aktivierter Au- und Eu-codotierter Gläser. Die aktivierten Proben wurden für 5 min bei 550°C getempert. b) Aktivierter und nicht aktivierter Ag- und Eu-codotierter Gläser. Die aktivierten Proben wurden für 135 min bei 300°C getempert.

gungsspektrum ergeben, welches ausschließlich der Europiumemission bei nicht-resonanter Anregung zugeordnet werden kann. Diese Analyse zeigt, dass die Eu^{3+} -Phosphoreszenz maximal bei 351 nm angeregt werden kann (Abbildung 7.39). Interessant ist weiterhin, dass diese nicht-resonante Anregung ähnlich effizient wie die resonante erfolgt, weil deren Intensität mit den Peakmaxima der Eu^{3+} -Anregung bei 393 oder 495 nm annähernd übereinstimmt.

In einer weiteren Untersuchung wurde die Zeitabhängigkeit der Lumineszenz Edelmetall- und Europium-codotierter Natron-Kalk-Silicatgläser durch Anregung mit einer gepulsten Xenon-Lampe gemessen. Als Referenz wurde zunächst die Abklingkurve einer Eu^{3+} -dotierten Probe gemessen. Angeregt wurde resonant bei 393 nm, gemessen wurde beim Emissionsmaximum von 611 nm. Der zeitabhängige Verlauf der Photolumineszenz konnte mit einer monoexponentiellen Funktion und einer Lebensdauer von 2,34 ms angepasst werden (Abbildung 7.40a). In einer wässrigen Lösung wird die Phosphoreszenzlebensdauer trivalenter Europiumionen mit 9,67 ms angegeben,^[216] und liegt damit trotz unterschiedlicher Matrices in einem ähnlichen Zeitbereich. Um zu überprüfen, ob sich die Europium-spezifische Lebensdauer bei nicht-resonanter Anregung in Gold- bzw. Silber-haltigen Gläsern ändert, wurden die Lumineszenzabklingkurven durch Anregung bei 337 nm aufgezeichnet. Aus der Analyse des Goldglases geht hervor, dass die Zeitabhängigkeit durch eine biexponentielle Funktion mit einer relativ kurzen Lebensdauer $\tau_1 = 90 \mu\text{s}$

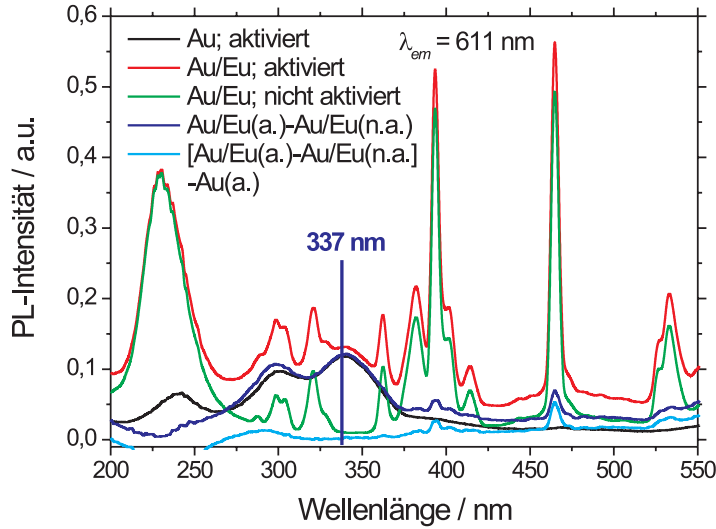


Abbildung 7.38: Anregungsspektren eines aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Au/Eu-codotierten und Au-dotierten sowie eines nicht aktivierten Au/Eu-dotierten Glases. Desweiteren ist die Differenz aus der aktivierten und nicht aktivierten Au/Eu-codotierten Probe dargestellt. Zusätzlich wurde vom Differenzspektrum das Anregungsspektrum des Ag-dotierten Glases abgezogen.

und einer längeren Lebensdauer $\tau_2 = 2,58$ ms beschrieben werden kann (Abbildung 7.40b). Die kurze Zerfallszeit kann der grünen Lumineszenz zugeordnet werden, für die zuvor ein Wert von $26 \mu\text{s}$ bestimmt wurde. Der Unterschied zwischen diesen Werten liegt vermutlich in der Messung einer insgesamt geringeren Lumineszenzintensität bei 611 nm und dem relativ großen Zeitfenster, in dem die Messung stattfand und welches zu einer größeren Ungenauigkeit der kürzeren Lebensdauer führen sollte. Die zweite Zeit ist in der Nähe der zuvor ermittelten Lebensdauer der Europiumemission von 2,34 ms und damit auf diese zurückzuführen. Aus der Lebensdaueruntersuchung des Ag/Eu-codotierten Glases resultiert eine Abklingkurve, die auf einen triexponentiellen Zerfall zurückgeführt werden kann (Abbildung 7.40c). Ermittelt wurden die Lebensdauern $\tau_1 = 350 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 110 \mu\text{s}$ und $\tau_3 = 2,32$ ms. Die beiden ersten Zeiten stimmen sehr gut mit der bei $\lambda_{em} = 650$ nm in einem ausschließlich Silber-dotierten Glas gemessenen Werten von 335 und $99 \mu\text{s}$ überein und können demnach der Silber- bzw. glasspezifischen Lumineszenz

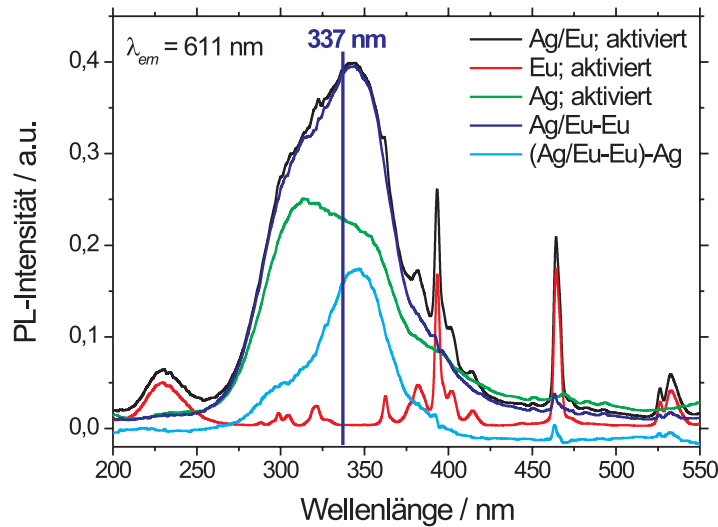


Abbildung 7.39: Anregungsspektren aktivierter und für 240 min bei 300°C getemperter Ag/Eu-codotierter, Ag-dotierter sowie Eu-dotierter Gläser. Zudem ist die Differenz aus dem Spektrum der Ag/Eu-codotierten und dem der Eu-dotierten Probe dargestellt. Desweiteren wurde vom Differenzspektrum das Anregungsspektrum des Ag-dotierten Glases abgezogen.

zugeordnet werden. Die dritte Lebensdauer bei 2,32 ms ist wiederum in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert der Eu^{3+} -Emission bei resonanter Anregung von 2,34 ms. Demnach wird die Lebensdauer der Eu^{3+} -Emission nicht durch die indirekte Anregung über die Edelmetalle beeinflusst.

7.4.2 Die Phosphoreszenz der trivalenten Samarium-, Terbium- und Dysprosiumionen

Nach den Untersuchungen zur edelmetallverstärkten Lumineszenz der Eu^{3+} -Ionen wurden Gläser hergestellt, die mit 0,037 mol% Ag^+ und 0,19 mol% eines Sm^{3+} -, Tb^{3+} - bzw. Dy^{3+} -Salzes codotiert worden sind. Diese Präparate sind in Analogie zu den bisher diskutierten Experimenten mit Synchrotronstrahlung aktiviert und anschließend bei verschiedenen Temperaturen behandelt worden. Wurden diese Gläser mit 337 nm bestrahlt, so konnte in allen drei Fällen die lanthanoidspezifische Photolumineszenz angeregt werden. Dabei stellte sich heraus, dass diese Lichtemission am intensivsten

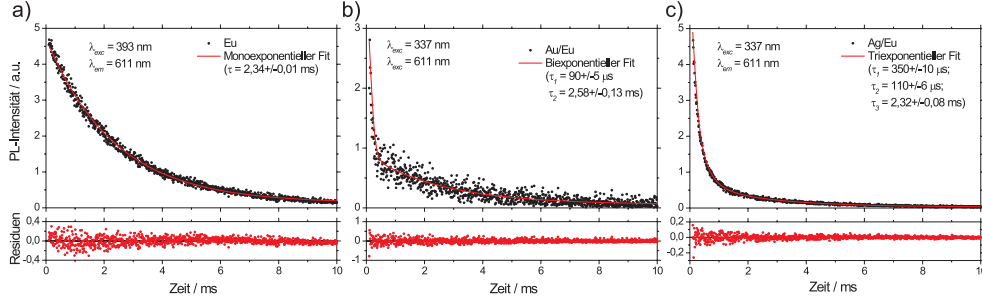


Abbildung 7.40: Lumineszenzabklingkurven eines Eu-dotierten (a), eines aktivierten und für 5 min bei 550°C Au/Eu-codotierten(b) sowie eines aktivierten und für 240 min bei 300°C Ag/Eu-codotierten Natron-Kalk-Silicatglases. Die Kurven wurden mit 100 μ s Verzögerung bezüglich des Anregungspulses der Xenon-Lampe aufgezeichnet, um die Sättigung des Detektors durch Anregungslicht zu vermeiden. Die Abklingkurven sind durch exponentielle Ausgleichsfunktionen angepasst worden.

auftrat, wenn die codotierten Proben bei 300°C getempert wurden. Damit verhält sich die Phosphoreszenz von Samarium, Terbium und Dysprosium in Analogie zur Europiumemission und auch zur weißen bzw. glasspezifischen Photolumineszenz. Allerdings war die Emissionsverstärkung im Vergleich zum Eu^{3+} trotz gleicher Silber- und Lanthanoidkonzentration sowie gleicher Behandlung deutlich geringer ausgeprägt. Sm^{3+} emittiert am intensivsten bei 562, 600 und 648 nm. Diese Emissionslinien können den Übergängen $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ und $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ zugeordnet werden.^[227] Vergleicht man die Lumineszenzintensität des aktivierten und für 240 min bei 300°C getemperten Ag/Sm-codotierten Glases mit der einer entsprechenden nicht aktivierten Probe, so erhält man einen Verstärkungsfaktor von 5,0 (Abbildung 7.41a). Wird das Anregungsspektrum des codotierten Präparates analysiert, so fällt auf, dass das Sm^{3+} -Ion bei 337 nm nicht sehr stark absorbiert (Abbildung 7.41b). Erst die Dotierung mit Silber und die nachträgliche Synchrotron- und thermische Behandlung führt zu einer deutlichen Anregung der Sm^{3+} -Ionen in diesem Wellenlängenbereich. Die nicht-resonante Anregung wurde wieder durch die Differenzbildung aus dem Spektrum des behandelten Ag/Sm-codotierten Glases, des nicht aktivierten Ag/Sm-codotierten sowie der aktivierten und getemperten Ag-dotierten Probe untersucht. Aus diesem Differenzspektrum geht hervor, dass die Sm^{3+} -Emission besonders effektiv bei 350 nm, aber auch bei 300 nm angeregt werden kann.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Lanthanoiden Europium und Samarium waren die Verstärkungseffekte bei den Ag/Tb- und Ag/Dy-codo-

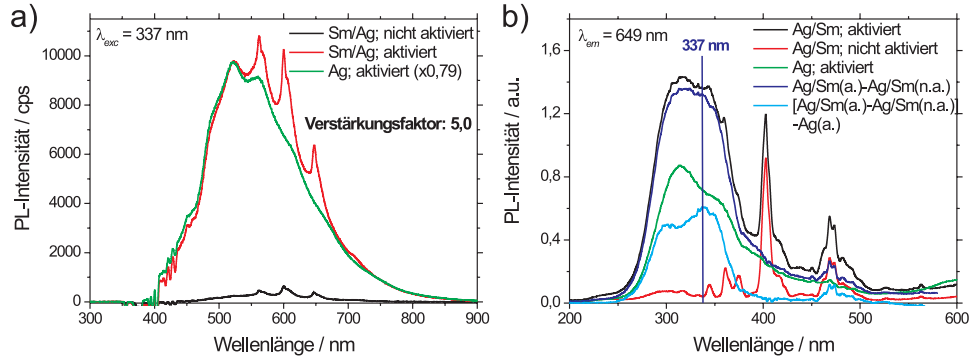


Abbildung 7.41: a) Photolumineszenzspektrum eines nicht aktivierten sowie eines aktivierten und für 240 min bei 300°C getemperten Sm/Ag-codotierten Natron-Kalk-Silicatglases. Zum Vergleich ist auch das Spektrum eines aktivierten und 240 min bei 300°C getemperten Ag-dotierten Glases dargestellt. b) Anregungsspektren aktivierter und für 240 min bei 300°C getempertter Ag/Sm-codotierter, Ag-dotierter sowie nicht aktivierter Ag/Sm-codotierter Gläser. Zudem ist die Differenz der Spektren des aktivierten und nicht aktivierten Ag/Sm-codotierten Glases gezeigt. Das fünfte Spektrum wurde aus dem Differenzspektrum abzüglich des Anregungsspektrums des Ag-dotierten Glases erhalten.

tierten Gläsern deutlich geringer ausgeprägt. Wurden die Proben aktiviert und für 240 min bei 300°C getempert, so konnten die charakteristischen Emissionslinien des Tb^{3+} -Ions bei 541 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ -Übergang) und 549 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ -Übergang)^[228] nur um den Faktor 2,6 bei Vergleich mit nicht aktivierten Proben unter Anregung mit 337 nm verstärkt werden (Abbildung 7.42a). Im Anregungsspektrum kann man erkennen, dass bereits das nicht aktivierte Glas bei 337 nm absorbiert (Abbildung 7.42b). Während es sich in den bisher diskutierten Fällen bei der Bestrahlung mit 337 nm um eine nicht-resonante Anregung der Lanthanoidemission handelte, so kann die Phosphoreszenz von Tb^{3+} bei dieser Wellenlänge offenbar bereits resonant induziert werden.

Das Dy^{3+} -Ion emittiert besonders intensiv gelbes Licht bei der Wellenlänge 574 nm. Diese Emission wird durch den Übergang $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ verursacht.^[227] Die Silberdotierung hat auf die bei 337 nm angeregte Emission fast keinen Einfluss. Wird ein Ag/Dy-codotiertes Glas aktiviert und 240 min bei 300°C getempert, so wurde keine Verstärkung der Lumineszenz im Vergleich zu einer unbehandelten Ag/Dy-codotierten Probe festgestellt

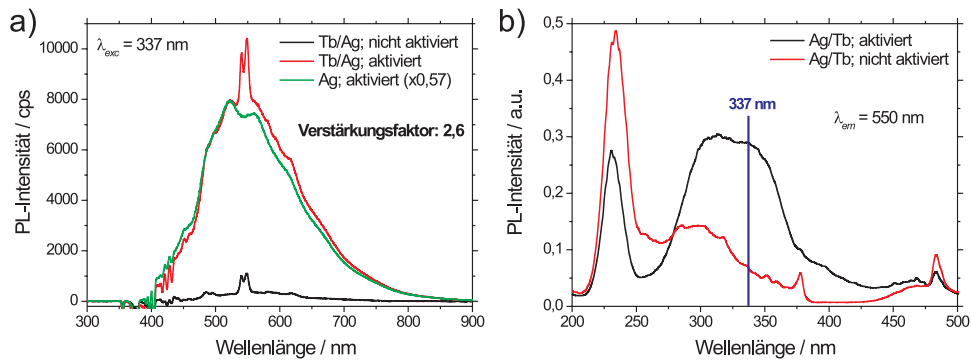


Abbildung 7.42: a) Photolumineszenzspektrum eines nicht aktivierten sowie eines aktivierten und für 240 min bei 300°C getemperten Ag/Tb-codotierten Natron-Kalk-Silicatglases. Zum Vergleich ist auch das normierte Spektrum eines aktivierten und 240 min bei 300°C getemperten Ag-dotierten Glases dargestellt. b) Anregungsspektrum eines nicht aktivierten sowie eines aktivierten und für 240 min bei 300°C getemperten Ag/Tb-codotierten Glases.

(Abbildung 7.43a). Den Anregungsspektren aktivierter und nicht aktivierter Ag/Dy-codotierter Präparate kann entnommen werden, dass zwar direkt bei 337 nm nur die behandelten (aktiviert und getemperten) Gläser absorbieren, die Dy^{3+} -Emission jedoch bei 349 nm (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$)^[227] und damit in unmittelbarer energetischer Nähe der N_2 -Laserlinie sehr intensiv resonant angeregt werden kann (Abbildung 7.43b).

7.4.3 Diskussion der Edelmetall-verstärkten Photolumineszenz trivalenter Lanthanoidionen

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels angemerkt, ist der Nachteil der Lanthanoidphotolumineszenz die oft geringe Effizienz der Emission bei direkter Anregung sowie die schmalen Absorptionslinien. Die Effizienz der Lichtemission hängt zum einen davon ab, wie stark der angeregte Zustand besetzt werden kann, zum anderen inwiefern nichtstrahlende Desaktivierungsprozesse verhindert werden können. Die erstgenannte Voraussetzung wird durch den Einsatz so genannter Sensibilisatoren (oder „Antennen“) erfüllt. Hierzu bedient man sich oft organischer Liganden wie beispielsweise Bipyridin, Terpyridin, Chinolin, etc., welche die Lanthanoidionen komplexieren können. Dies bedeutet, dass diese Moleküle durch Bestrahlung mit der passenden Wellenlänge angeregt werden und die Energie auf die Lanthanoidionen über-

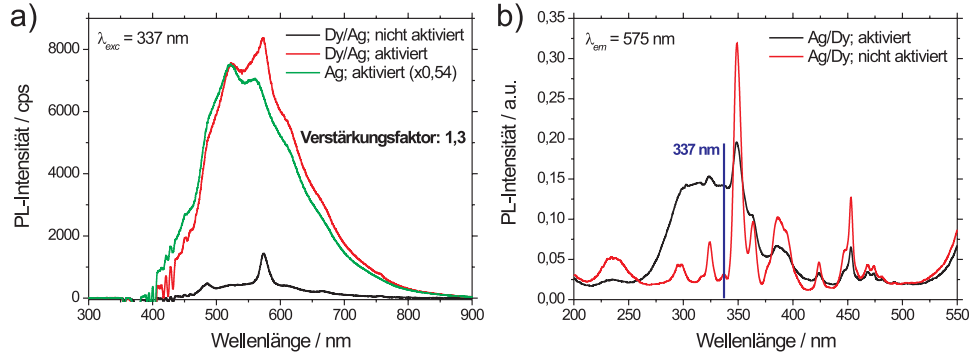


Abbildung 7.43: a) Photolumineszenzspektrum eines nicht aktivierten sowie eines aktivierten und für 240 min bei 300°C getemperten Ag/Dy-codotierten Natron-Kalk-Silicatglases. Zum Vergleich ist auch das normierte Spektrum eines aktivierten und 240 min bei 300°C getemperten Ag-dotierten Glases dargestellt. b) Anregungsspektrum eines nicht aktivierten sowie eines aktivierten und für 240 min bei 300°C getemperten Ag/Dy-codotierten Glases.

tragen und somit zu einem besetzten angeregten Zustand des Lanthanoidions beitragen, der schließlich unter Emission eines Photons in den Grundzustand zerfallen kann. Die Quantenausbeute Q_{sens}^{Ln} durch diese indirekte Anregung ergibt sich zu

$$Q_{sens}^{Ln} = \eta_{sens} Q^{Ln}, \quad (7.1)$$

wobei Q^{Ln} die Quantenausbeute des Lanthanoidions bei direkter Anregung und η_{sens} die Effizienz des Energietransfers zwischen den umgebenden Liganden und dem Lanthanoidion beschreibt.

Im konkreten Fall der Edelmetall-dotierten Gläser stellte sich heraus, dass die Lumineszenz indirekt und somit nicht-resonant angeregt werden kann, wenn die Proben aktiviert und thermisch behandelt wurden. Die Lanthanoidemission wurde genau dann maximal, wenn auch die glasintrinsische („grüne“) Lumineszenz Gold- und Silber-dotierter Präparate am intensivsten war. SAXS- und UV-Vis-Untersuchungen haben jedoch übereinstimmend gezeigt, dass in diesen Gläsern keine Nanopartikel sondern sehr kleine, atomare Edelmetallpartikel wie z.B. Dimere vorliegen. Weil diese jedoch noch nicht die Oberflächenplasmonenresonanz zeigen, spielt der von Malta et al.^[219] vorgeschlagene Verstärkungsmechanismus der Lanthanoidemission durch eine plasmonische Nahfeldverstärkung in Analogie zum SERS-Prozess offenbar keine Rolle. Die Beeinflussung der photonischen Modendichte durch eine Plasmonenresonanzverstärkung sollte ebenfalls zu einer höheren Zerfallsrate

und somit zu einer signifikanten Verkürzung der Lebensdauer führen.^[217;218] Weil am Beispiel der Eu^{3+} Lumineszenzlebensdauer keine Veränderung dieses Wertes bei direkter oder indirekter Anregung festgestellt werden konnte, kann dieser Verstärkungsmechanismus demnach eindeutig ausgeschlossen werden. Bei einem Lumineszenzresonanz-Energietransfermechanismus ist die Lebensdauer durch die des Donors oder des Akzeptors vorgegeben, je nachdem welcher beteiligte angeregte Zustand länger lebt. Im konkreten Fall bestimmt somit der Lanthanoidakzeptor die Lebensdauer der Emission.

Die Analyse der Anregungsspektren zeigte, dass die Lanthanoidemission bei Anregung im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 400 nm verstärkt worden war. In diesem Bereich absorbieren in Gold-dotierten Gläsern Nukleationszentren wie das an eine Silanolateinheit gebundene Goldcluster. In Silber-dotierten Gläsern absorbieren dagegen atomare Silberpartikel wie Ag_2 , Ag_3 oder Ag_4 . Es ist aber auch möglich, dass in Analogie zum Gold auch hier Silber-haltige Nukleationszentren existieren. Dagegen spricht jedoch, dass das Tempern bei 300°C, welches zu einer maximalen Photolumineszenz führte, kein nachweisliches Wachstum größerer Silbercluster induzierte. Am wahrscheinlichsten ist es daher, dass in den Gold-dotierten Gläsern Gold-haltige Nukleationszentren und in den Silber-dotierten Proben atomare Silberpartikel als Donoren fungieren und die Energie ähnlich organischen Sensibilisatoren auf die Lanthanoidionen übertragen.

Für die Diskussion des Energietransfermechanismus spielt die Multiplizität des angeregten Zustandes eine bedeutende Rolle. Die diskutierten elektronischen Übergänge der untersuchten Ionen Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} sind charakterisiert durch die Änderung des Gesamtelektronenspins ($\Delta S \neq 0$).^[216] Daher handelt es sich bei dieser Photolumineszenz um eine Phosphoreszenz, wie auch die langen Lebensdauern der Emission im Millisekundenbereich belegt haben. Bei den aromatischen Sensibilisatoren wird daher das vereinfachte Modell $\text{Ligand (S}_1) \rightarrow \text{Ligand (T}_1) \rightarrow \text{Ln}^*$ diskutiert, wobei S_1 für den angeregten Singulettzustand und T_1 für den energetisch niedrigsten Triplettzustand des Liganden steht. Sowohl aus dem Singulett- als auch aus dem Triplettzustand kann Energie auf das Lanthanoidion übertragen werden. Weil der S_1 -Zustand sehr kurzlebig ist, ist dieser Transfer jedoch sehr ineffizient und kann daher vernachlässigt werden. Deshalb kann die Gleichung 7.1 durch den folgenden Ausdruck substituiert werden:

$$Q_{sens}^{Ln} = \eta_{isc} \eta_{et} Q^{Ln}. \quad (7.2)$$

η_{isc} beschreibt die Effizienz des *intersystem crossing* zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand und η_{et} die des Energietransfers zwischen dem Sensibilisator und dem Lanthanoidion.

Für die Edelmetall-dotierten Gläser würde dies bedeuten, dass vor dem Energietransfer ein *intersystem crossing* zwischen dem angeregten Singulettzustand des Edelmetallteilchens und einem Triplettzustand erforderlich ist. In den bisherigen Ausführungen wurde festgestellt, dass z.B. das Golddimer aus dem Triplettzustand $a^3\Sigma_u^+$ emittieren kann und die resultierende Photolumineszenz bei 753 nm daher eine relativ lange Lebensdauer von 26 μs aufweist. Die Lebensdauer der grünen Photolumineszenz Gold-dotierter Gläser liegt ebenfalls in diesem Bereich und wurde in Verbindung gebracht mit dem Triplett-Singulett-Übergang des lumineszenten L-Zentrums. Die Anregung erfolgt in diesem Modell wiederum über das Golddimer bzw. den Golddimer-Silanolatkomplex. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich im Silberglas lediglich das Anregungszentrum durch die Substitution der Edelmetalle ändert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Sensibilisierung der Lanthanoidemission auf ähnlichem Wege erfolgt wie die Verstärkung der intrinsischen grünen Glasemission. So werden zunächst die Edelmetallteilchen (die an eine Silanolateinheit gebunden sein können) über einen Singulett-Singulett-Übergang im Bereich um 337 nm angeregt. Anschließend erfolgt ein *intersystem crossing* in einen Triplettzustand, von dem wiederum die Energie auf das Lanthanoidion (statt auf das L-Zentrum) übertragen wird. Dieser Prozess steht daher in Konkurrenz zur Emission des L-Zentrums. Dies würde auch erklären, dass die entsprechende Photolumineszenz in allen lanthanoidhaltigen Gläsern weniger intensiv als in den lanthanoidfreien Proben ist. Die Analyse der Anregungsspektren Ag/Eu-codotierter Präparate zeigte, dass die Lumineszenz bei 351 nm nicht-resonant ähnlich effektiv angeregt werden kann wie resonant bei 393 oder 465 nm (Abbildung 7.39). In diesem Fall wäre also $\eta_{sens} \approx 1$, vorausgesetzt die Quantenausbeute Q_{Ln} bezieht sich auf die direkte Singulett-Singulett-Anregung und Triplett-Singulett-Emission. Bedenkt man jedoch, dass das Glas 0,037 mol% Silber und 0,19 mol% Eu enthält, so würde im optimalen Fall nur jedem fünften Lanthanoidion ein Silberatom zur Sensibilisierung zur Verfügung stehen. Dieses Verhältnis ist mit hoher Wahrscheinlichkeit sogar noch größer, weil die sensibilisierenden Silberpartikel im Glas nicht mit den Lanthanoidionen als Komplex wie in einem organischen Ligand-Lanthanoidsystem vorliegen sollten, sondern zufällig verteilt sind und daher nicht jedes Silberatom zur Verstärkung zur Verfügung steht. Im Fall eines Förster-Resonanzenergietransfers muss der Abstand zwischen dem Donor und dem Akzeptor idealerweise 10 nm betragen. Dies bedeutet jedoch, dass η_{sens} für eine $\text{Ag}_n/\text{Eu}^{3+}$ -Einheit sogar deutlich größer als 1 sein sollte. Offensichtlich kann demnach der angeregte Zustand von Eu^{3+} viel besser durch die indirekte Anregung über einen Silberkomplex als durch einen europiumzentrierten Übergang bevölkert werden. Dies wäre in exzellenter Übereinstimmung mit der Interpretation der Anregung

der grünen Lumineszenz. Auch hier konnte die Emission viel effizienter durch die indirekte Anregung des L-Zentrums über den Energietransfer induziert werden.

Für den $T_1 \rightarrow$ Lanthanoid- und somit auch für den $T_1 \rightarrow$ L-Zentrum-Energietransfer können zwei prinzipielle Mechanismen diskutiert werden: 1) Der Dexter- (oder Austausch-) Mechanismus beschreibt den doppelten Austausch von Elektronen zwischen dem Anregungs- und dem Emissionszentrum und erfordert eine sehr gute Überlappung zwischen den beteiligten Orbitalen. Dieser Prozess spielt in der Regel bei Lanthanoidionen keine Rolle. 2) Der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET, oder Dipol-Dipol-Mechanismus) beinhaltet eine Kopplung der Dipolmomente des T_1 -Zustandes und der 4f-Orbitale des Lanthanoidions. Dieser Mechanismus ist für die Ionen der Seltenen Erden am wahrscheinlichsten, wenn organische Liganden als Sensibilisatoren eingesetzt werden.^[216] 3) Alternativ können Lanthanoidionen jedoch auch über Charge-Transfer-Zustände indirekt angeregt werden. Insbesondere in anorganischen Matrices können beispielsweise Eu^{3+} und Sm^{3+} auf diesem Wege effizient zur Lumineszenz gebracht werden. Dieser Effekt wird in Leuchtstoffen ausgenutzt. Ein Beispiel ist die Verbindung $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ mit einer Quanteneffizienz von 90 %.^[229] Liegt der Ligand-Metall-Charge-Transferzustand (LMCT) energetisch hoch genug ($\geq 40000 \text{ cm}^{-1}$), kann die Energie sehr effizient in angeregte 4f-Zustände des Lanthanoids übertragen werden. Befindet sich der LMCT-Zustand allerdings energetisch in einem ähnlichen Bereich wie das emittierende Niveau ($\leq 25000 \text{ cm}^{-1}$), so kann daraus eine strahlungslose Desaktivierung („Quenching“) resultieren.^[216] Im Falle einer strahlungslosen Desaktivierung durch die Edelmetalle sollte eine Verringerung der Lanthanoid-Lumineszenzlebensdauer festgestellt werden. Die Analyse der Lebensdauer der Eu^{3+} -Emission in Gläsern mit und ohne Silber zeigte jedoch keinen signifikanten Unterschied, so dass eine derartige Desaktivierung ausgeschlossen werden kann.

Im konkreten Fall der Silber-dotierten Gläser fiel die Sensibilisierung trotz gleicher Konzentrationsverhältnisse für die verschiedenen Lanthanoidionen unterschiedlich effizient aus. So betrug der Verstärkungsfaktor für Eu^{3+} 250, für Sm^{3+} 5 und für Tb^{3+} 3. Im Falle der Dy^{3+} -Ionen konnte keine Verstärkung der Lumineszenz bei Anregung mit 337 nm festgestellt werden. In Abbildung 7.44 sind die Energieniveaus sowie die intensivsten Absorptions- und Emissionsübergänge der betrachteten trivalenten Lanthanoidionen zusammengefasst. Zum Vergleich sind auch die für die Verstärkung verantwortlichen Absorptionsmaxima der Edelmetallteilchen in den aktivierten Gläsern sowie die Absorptions- und Lumineszenzmaxima des L-Zentrums als Energieniveaus dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die angeregten Zustände, welche an den strahlenden Übergängen beteiligt sind, in allen Lanthanoid-

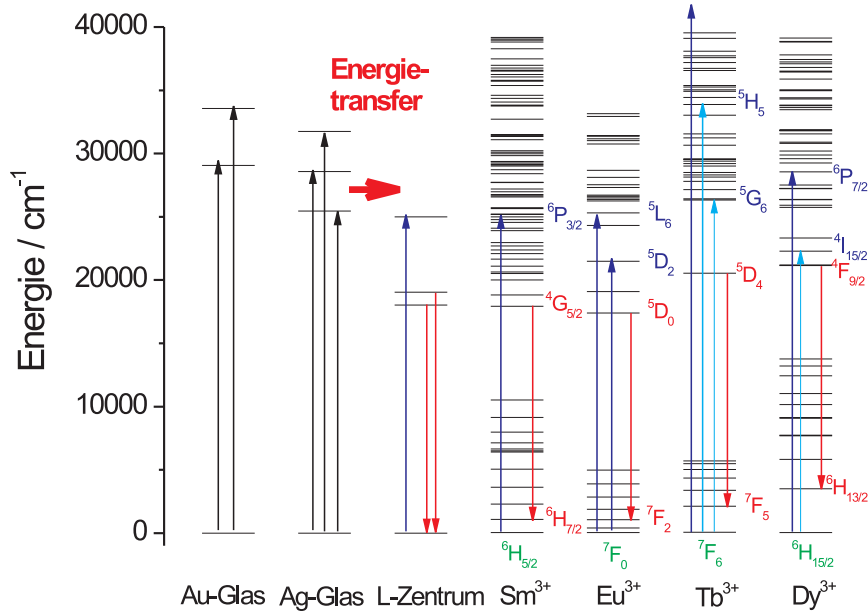


Abbildung 7.44: Schematische Darstellung der Energieniveaus der untersuchten trivalenten Lanthanoidionen Samarium^[227], Europium^[226], Terbium^[228] und Dysprosium^[227] sowie der Vergleich mit den Maxima der Anregungsspektren Gold-dotierter (aktiviert und 5 min bei 550°C getempert) und Silberdotierter (aktiviert und 240 min bei 300°C getempert) Gläser. Die blauen Pfeile repräsentieren die intensivsten Absorptions- (dunkelblau: sehr intensiv, hellblau: weniger intensiv) und die roten Pfeile die intensivsten Emissionsübergänge in Natron-Kalk-Silicatglasmatrices bei Raumtemperatur.

dionen unterhalb der Anregungsenergie liegen und somit unter diesem Gesichtspunkt durch einen Energietransfer bevölkert werden können. In dem zuvor diskutierten Modell ist es jedoch erforderlich, dass nach der Singulett-Singulett-Anregung des Donors ein *intersystem crossing* in den Triplettzustand erfolgt. Aufgrund der grünen Photolumineszenz der Gold- und Silberdotierten Gläser bei 525 und 555 nm ($18000\text{--}19000\text{ cm}^{-1}$), bei der ein ähnlicher Mechanismus prognostiziert wurde, muss das Triplettniveau zwischen dieser und der Energie des angeregten Singulettzustandes bei 29000 cm^{-1} liegen. Es fällt auf, dass beim L-Zentrum, bei Sm^{3+} und Eu^{3+} und somit den Spezies, bei welchen die höchsten Verstärkungsfaktoren festgestellt worden sind, Absorptionsniveaus bei ca. 25000 cm^{-1} und Emissionsniveaus zwischen 17000 und 19000 cm^{-1} existieren. Der im Vergleich zum Samarium deutlich

höhere Verstärkungsfaktor des Europiumions von 250 kann dadurch erklärt werden, dass das Eu^{3+} -Ion im Bereich der Anregungsenergie um 29000 cm^{-1} im Vergleich zu den anderen Seltenen Erden keine Zustandsdichte besitzt, so dass eine direkte Anregung (fast) ausgeschlossen ist. Tb^{3+} absorbiert dagegen maximal bei ca. 42700 cm^{-1} und weist im für den Energietransfer entscheidenden Wellenzahlenbereich lediglich einen weniger intensiven Übergang bei 26300 cm^{-1} auf. Ähnliches gilt für das trivalente Dysprosiumion. So absorbiert dieses zwar am intensivsten bei 28500 cm^{-1} , der angeregte Zustand ${}^6\text{P}_{7/2}$ liegt aber aufgrund der experimentell ermittelten fehlenden indirekten Anregung vermutlich energetisch oberhalb des Sensibilisator-Triplett-niveaus und kommt damit nicht für einen Energietransfer in Frage. Aus diesem Vergleich lässt sich schlussfolgern, dass das für den Energietransfer entscheidende Triplett-niveau der Gold- und Silberteilechen wahrscheinlich bei 25000 cm^{-1} liegt. Offensichtlich ist die Effizienz des Energietransfers von der exakten Lage der Donor- und Akzeptorniveaus, aber auch von der Zustandsdichte des Akzeptors im Anregungsenergiebereich abhängig.

Abschließend kann konstatiert werden, dass auch die Lanthanoidionen über einen Energietransferprozess durch die Gold- und Silberpartikel angeregt werden können, weil eine direkte Korrelation zwischen der Lanthanoid-emission und der grünen glasintrinsischen Lumineszenz festgestellt werden konnte.

Der Verstärkung der Lanthanoidphotolumineszenz wird ein großes technologisches Potential zugesprochen. So ist beispielsweise die 1540 nm Emission von Er^{3+} eine ideale Wellenlänge für die optische Datenübertragung, so dass Er-dotierte Materialien zur Erzeugung und Verstärkung des Lichts in Wellenleitern oder anderen optischen Bauelementen Verwendung finden könnten.^[216;224] Bereits seit einiger Zeit wird die sichtbare Photolumineszenz der Lanthanoidionen in Fluoreszenzlampen wie Leuchtstoffröhren oder Energiesparlampen genutzt. Die Anregung erfolgt dabei durch die UV-Elektrolumineszenz von Quecksilberionen. Aufgrund der Toxizität von Quecksilber arbeitet man derzeit an der Substitution dieses Elements durch nicht toxische UV-Emitter wie z.B. Gd^{3+} .^[229] In der Zukunft könnten Lanthanoidionen aber auch in Leuchtdioden,^[215;230] leistungsstarken Faserlasern^[231;232] oder lumineszierenden Flüssigkristallen^[233] relevant werden. Die gezeigte Synchrotronaktivierung glasartiger Materialien und die damit verbundene Erzeugung neuartiger Edelmetall/Lanthanoid-Energietransferpaare könnte daher in Zukunft zur Realisierung und Verbesserung vieler dieser optischen Anwendungen führen.

7.5 Mikrostrukturierung mit Synchrotronröntgenlithographie

Auf der Basis der Synchrotronröntgenlithographie und des LIGA-Verfahrens (**L**ithographie, **G**alvanik, **A**bformung) können heute bereits Bauteile mit einer Größe von wenigen Mikrometern wie beispielsweise Zahnräder, Motorengetriebe, Mikrofluidiksysteme, Bragg-Gitter oder photonische Kristalle erzeugt werden.^[234] Der Vorteil dieser lithographischen Methode liegt insbesondere darin, dass sonst nicht erreichbare sehr hohe Aspektverhältnisse (Verhältnis der Höhe zur Länge bzw. Breite des Bauteils) möglich sind. Die außergewöhnlich parallelen Synchrotronröntgenstrahlen können mit geringem Verlust durch Beugung oder Streuung sehr tief in ein zu strukturierendes Substrat eindringen. Aufgrund der geringen Wellenlänge der Strahlung können Strukturen mit Mikrometer- oder sogar Sub-Mikrometerauflösung in der lateralen Dimension, aber bis zu einer Tiefe von mehreren hundert Mikrometern geschrieben werden. In den bisherigen Ausführungen wurde beschrieben, wie lumineszierende farblose oder rubinrot gefärbte plasmonische Areale in den Gold-dotierten Natron-Kalk-Silicatgläsern durch Synchrotronstrahlung erzeugt werden können. Andere Forschergruppen konnten zeigen, dass Gold- und Silber-haltige Gläser ein großes Potential zur Herstellung von Bragg-Gittern und Lichtwellenleitern aufweisen.^[65;66;224;235;236] Dazu muss ein Muster erzeugt werden, das aus mikrometerdünnen Linien besteht, die abwechselnd viele oder keine Edelmetallnanopartikel enthalten. Weil in den partikelhaltigen Strukturen der Brechungsindex erhöht ist, kann eine Lichtwelle durch Beugung entlang dieser Strukturen propagieren. Das Mikrometermuster ist notwendig, weil die optischen Kommunikationswellenlängen, für welche sich diese Präparate sehr gut eignen, im NIR- und damit ebenfalls im Mikrometerbereich liegen. Weiterhin weisen Gold- und Silbernanopartikel eine sehr hohe nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung mit einer Responsezeit im Pikosekundenbereich auf, so dass dieser Effekt zur Erzeugung ultraschneller optischer Schalter auf Grundlage des Kerr-Effekts in elektro-optischen oder opto-optischen Schaltkreisen Verwendung finden könnte.^[67;237–239] Im Rahmen dieser Arbeit wurde zudem gezeigt, dass atomare Gold- und Silberpartikel in Gläsern intensiv lumineszieren können. Dieses Phänomen könnte in optischen Datenspeichern Verwendung finden, wenn es gelingt, binäre Informationen auf kleinstem Raum in die Gläser zu schreiben, die durch die Anregung der Photolumineszenz sehr leicht ausgelesen werden könnten. Ein großer Vorteil dieser Idee liegt in der Transparenz und Farblosigkeit der lumineszenten Gläser, so dass die gespeicherten Informationen zunächst „unsichtbar“ bleiben und nur bei Bedarf durch die UV-Anregung sichtbar gemacht

werden können. So könnten diese Materialien sehr leicht auch als neuartige Lichtquellen oder zur Sicherheitsmarkierung Verwendung finden.

Aufgrund des großen Anwendungspotentials strukturierter Gläser ist es naheliegend, die Methode der Synchrotronröntgenlithographie abzuwandeln und zur Strukturierung der edelmetalldotierten Gläser zu nutzen. Während für die Herstellung der oben erwähnten Bauelemente durch das LIGA-Verfahren ein Photolack benötigt wird, ist für die Bearbeitung der Glasproben nur eine vorstrukturierte Goldmaske² mit dem Negativabbild der gewünschten Strukturen notwendig. Wurde eine Gold-dotierte Glasprobe durch diese Maske aktiviert, so färbten sich die bestrahlten Areale wie erwartet bräunlich (Abbildung 7.45a). Das Tempern für 45 min bei 550°C führte zur Rotfärbung

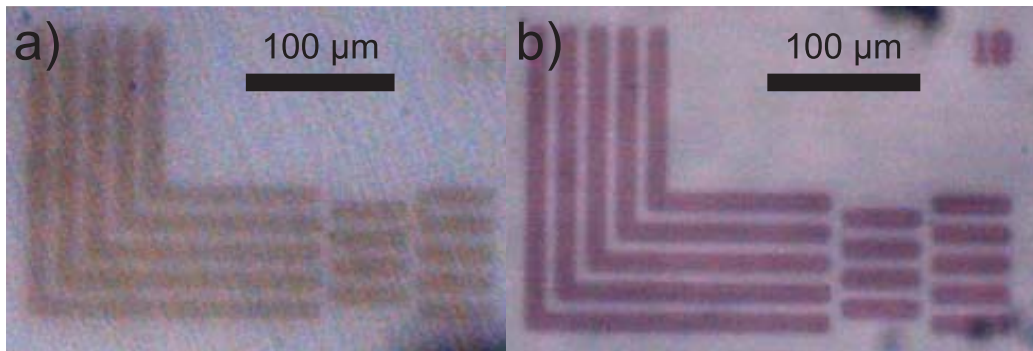


Abbildung 7.45: a) Durchlichtmikroskopaufnahme einer synchrotronlithographisch aktivierten Gold-dotierten Probe vor und b) nach der thermischen Behandlung für 45 min bei 550°C. Die Linienbreite der abgebildeten Strukturen betrug auf der Goldmaske 10 μm .

aufgrund der Oberflächenplasmonenabsorption der gebildeten Goldnanopartikel (Abbildung 7.45b). Bereiche, die durch die Goldmaske abgedeckt wurden, waren nicht gefärbt. Die kleinsten Strukturen, die mit dem verwendeten Verfahren zur Herstellung der Goldmaske erzeugt werden konnten, betragen ca. 5 μm . Diese Grenze definiert demnach auch die theoretisch kleinste Struktur, die in die Gläser mit dieser Maske geschrieben werden kann. In Abbildung 7.46 sind Linien mit einer Breite von 5 und 7 μm in den Gläsern erzeugt worden, die im Durchlichtmikroskopbild eindeutig als voneinander getrennt wahrgenommen werden können. Damit ist gezeigt, dass zumindest bis zu diesem Bereich eine hohe Auflösung möglich ist. Es ist daher denkbar, dass bei der Verwendung von Röntgenmasken mit noch kleineren Strukturen

²Das Element Gold wird zur Herstellung der Masken bevorzugt verwendet, weil es einen hohen Röntgenabsorptionsquerschnitt aufweist und zudem relativ leicht galvanisch abgeschieden werden kann.

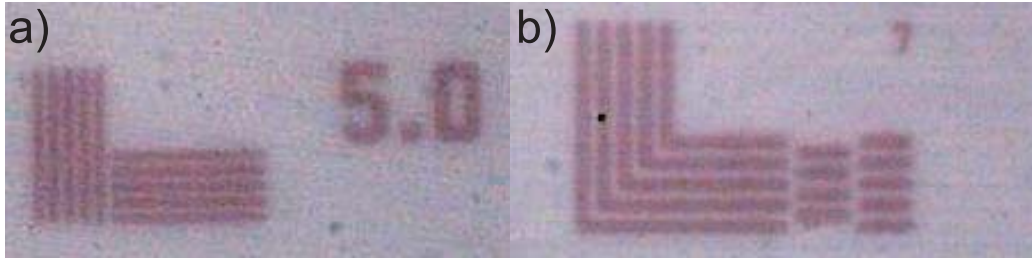


Abbildung 7.46: Durchlichtmikroskopaufnahmen einer synchrotronlithographisch aktivierten Gold-dotierten Probe nach der thermischen Behandlung für 30 min bei 550°C. Die Linienbreite der abgebildeten Strukturen betrug auf der Goldmaske 5 μm (a) und 7 μm (b).

auch diese in das Glas geschrieben werden können. Allerdings ist die Herstellung nanostrukturierter Masken bisher noch technologisch sehr aufwändig.

Werden die aktivierten Gläser nur für 5 min bei 550°C getempert, so sollten die bestrahlten Bereiche aufgrund des Energietransfermechanismus und der damit verbundenen effizienten Anregung glasintrinsischer Emissionszentren grün lumineszieren. In Abbildung 7.47a sind verschiedene Muster dargestellt, deren grüne Photolumineszenz tatsächlich mit einem Konfokalmikroskop ausgelesen werden konnte. Die thermische Behandlung für weitere 40 min bei 550°C führte zu einer Rotfärbung der zuvor lumineszierenden Areale (Abbildung 7.47b).

Einmal wurde erwähnt, dass der Vorteil der Synchrotronröntgenstrahlung in dem hohen erreichbaren Aspektverhältnis der gewünschten Bauteile liegt. Zur Untersuchung dieses Phänomens wurden von den aktivierten Glasproben Querschnittspräparate angefertigt. Anschließend wurden diese Gläser von allen Seiten mit einem Auflichtmikroskop betrachtet. Es stellte sich heraus, dass bei Variation der Aktivierungsdosis D die Strahlung unterschiedlich tief in die Probe eindrang. So führte beispielsweise die Bestrahlung mit $13,3 \text{ J cm}^{-2}$ zu einer Eindringtiefe von ca. 225 μm . Mit einer Dosis von 40 J cm^{-2} lag dieser Wert bei ca. 470 μm . Bei Bestrahlung mit 200 J cm^{-2} war es sogar möglich, die gesamte Probe mit einer Dicke von ca. 1 mm zu bestrahlen, wobei selbst in der Tiefe noch die Strukturen mit einer Auflösung von weniger als 100 μm sichtbar waren (Abbildung 7.48).

Mit diesen Experimenten konnte demnach erstmals bewiesen werden, dass sowohl lumineszierende als auch plasmonische Mikrostrukturen über die gesamte Dicke der Probe durch die Synchrotronröntgenlithographie in Edelmetall-dotierten Natron-Kalk-Silicatgläsern erzeugt werden können. Damit könnte diese Methode einen Ausgangspunkt für die Herstellung neuartiger

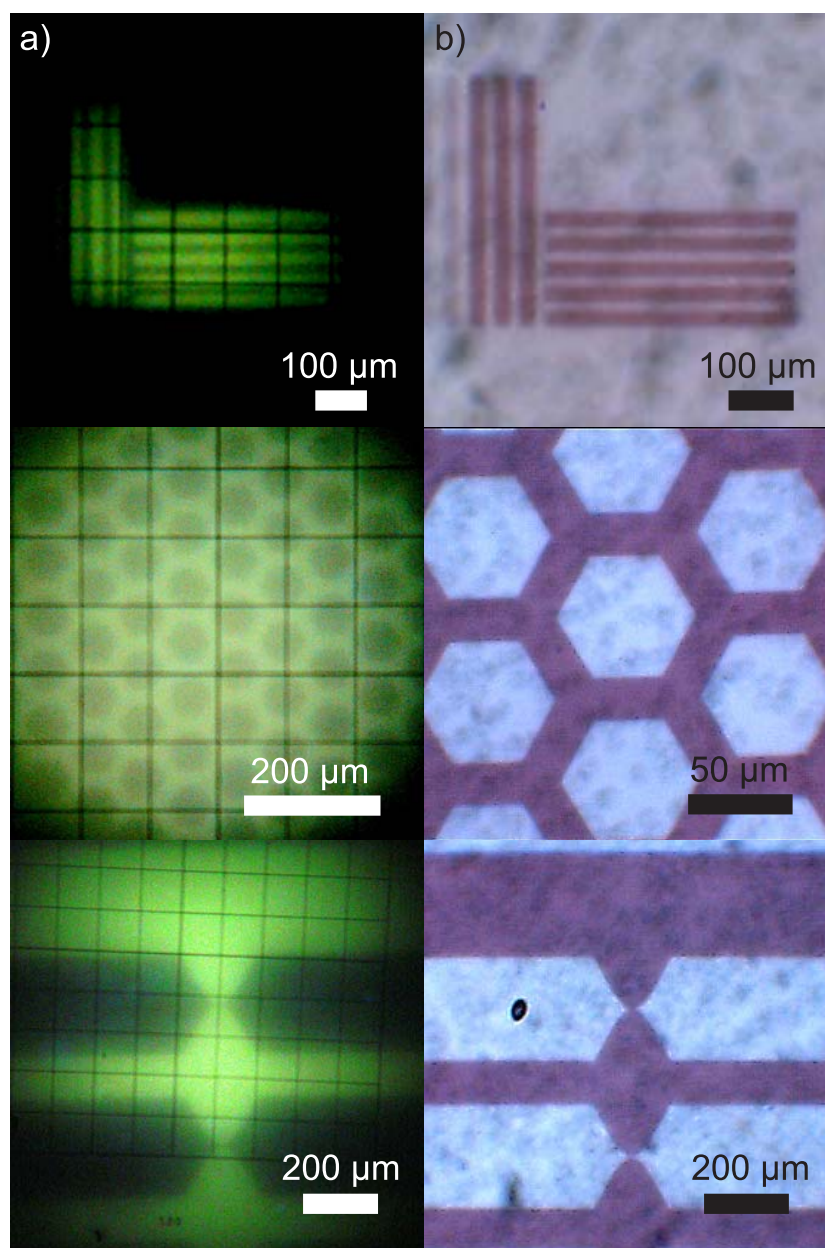


Abbildung 7.47: a) Konfokal-Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$) verschiedener Strukturen eines synchrotronlithographisch aktivierten Gold-dotierten Glases nach der thermischen Behandlung für 5 min bei 550°C . b) Durchlichtmikroskopische Aufnahmen dieser Strukturen nach weiteren 40 min Tempern bei 550°C .

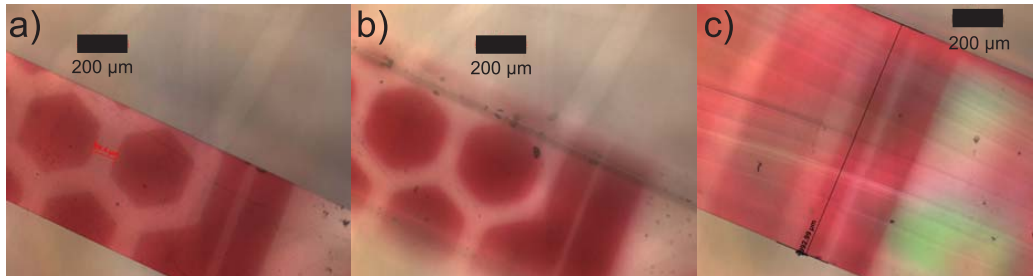


Abbildung 7.48: Auflichtmikroskopaufnahmen von Querschnittspräparaten eines synchrotronlithographisch aktivierten Gold-dotierten Glases ($D = 200 \text{ J cm}^{-2}$) nach 45 min Tempern bei 550°C ; Aufnahme der der Bestrahlung zugewandten (a) und abgewandten Seite (b) sowie des Querschnitts (c).

Lichtquellen, optischer Speichermedien, Wellenleiter, etc. darstellen.

7.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde das Wachstum der Gold- und Silbernanocluster aus den zuvor charakterisierten Golddimeren bzw. Silberatomen untersucht. Die fünfminütige thermische Behandlung aktivierter Gold-dotierter Glasproben bei 550°C induzierte eine grüne Photolumineszenz mit Maxima bei 525 und 555 nm, die bei Anregung mit 298 und 343 nm am intensivsten wurde. Für diese Emission wurde eine Quantenausbeute von 3 % und eine Lebensdauer von $26 \mu\text{s}$ ermittelt. Die intensive Anregung dieser Probe mit einem N_2 -Laser bei 337 nm führte zu einer deutlichen Intensitätsverringern der grünen Photolumineszenz. Gleichzeitig konnte jedoch mit andauernder Laserbestrahlung eine rote Emission mit zunehmender Intensität detektiert werden, die im vorherigen Kapitel dem Golddimer zugeschrieben wurde. Dieses deutet auf einen engen Zusammenhang zwischen den beiden Emissionszentren hin. Durch *ex-situ* und *in-situ* SAXS wurde ermittelt, dass in den grün lumineszierenden Gläsern atomare Goldpartikel mit Radien $R < 0,5 \text{ nm}$ vorliegen und das Wachstum dieser Teilchen durch eine heterogene Nukleation induziert wird. TD-DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass ein an ein Silanolatzentrum gebundenes Golddimer die optischen Eigenschaften des Glases während des Keimbildungsprozesses am besten beschreibt, so dass dieser Komplex als Modell für ein Nukleationszentrum fungieren kann. Die intensive Laserbestrahlung würde demnach zur Photofragmentierung dieser Spezies in eine Silanolateinheit sowie das rot lumineszierende Golddimer führen.

Die grüne Lumineszenz wurde dem L-Zentrum, bestehend aus einem an eine Silanolateinheit gebundenen Natriumkation, zugeschrieben. Dieses kann-

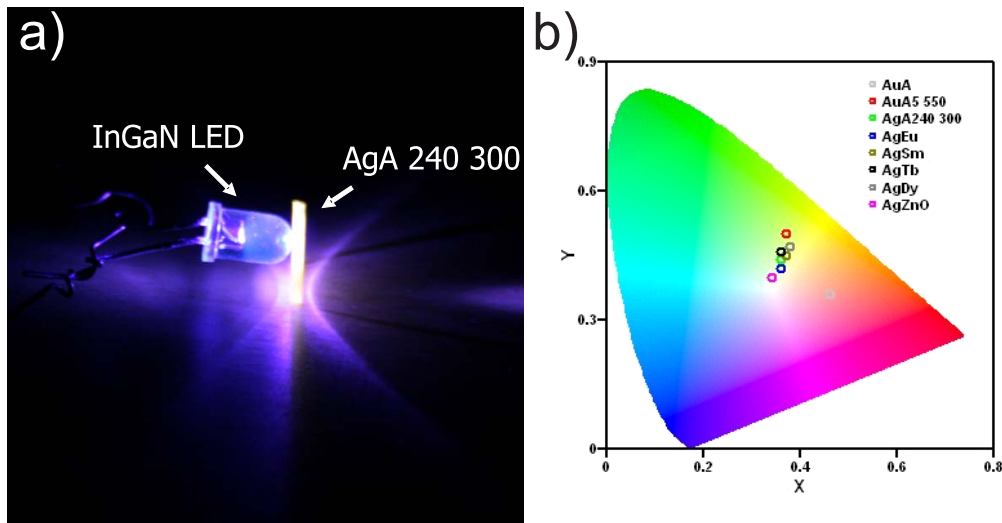
te auch in undotierten Gläsern bei 235 nm und 390 nm angeregt werden, die Intensität der Emission war jedoch sehr schwach. Die intensive Anregung dieses Luminophors in aktivierten und für 5 min bei 550°C getemperten Gold-dotierten Gläsern kann durch einen Triplett-Triplett-Energietransfer erklärt werden, wobei der Golddimer-Silanolatkomplex als Donor und das L-Zentrum als Akzeptor fungiert. Dieser Mechanismus konnte durch Codotierung der Gold-haltigen Gläser mit trivalenten Lanthanoidionen bestätigt werden. Es zeigte sich, dass die Phosphoreszenz des Eu^{3+} -Ions in ähnlicher Weise wie die zuvor charakterisierte Lumineszenz des L-Zentrums durch einen Energietransfer sehr effizient nicht-resonant angeregt werden kann. So führte die Aktivierung und fünfminütige thermische Behandlung bei 550°C von Au/Eu-codotierten Proben zu einer fünffachen Verstärkung der Eu^{3+} -Emission bei 609 nm unter Anregung bei 337 nm.

Bei Silber-dotierten Gläsern wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Wurden nach der Synchrotronaktivierung mit Hilfe der EPR-Spektroskopie Silberatome nachgewiesen, so waren diese nach Tempern bei 300°C nicht mehr nachweisbar. Allerdings lumineszierten diese Gläser bei Anregung mit 337 nm intensiv weiß. Die Quantenausbeute dieser Emission wurde mit 7 % bestimmt. Das Photolumineszenzspektrum konnte in drei Banden separiert werden: Dem Bereich zwischen 400 und 500 nm ist eine Fluoreszenzlebensdauer von 4,1 ns zugeordnet worden. Diese Emission könnte auf der Grundlage der Spektren Edelgasmatrix-isolierter Silberpartikel durch die Fluoreszenz von Silberdimeren und -tetrameren verursacht sein. Die zweite Photolumineszenzbande zwischen 600 und 800 nm ist durch eine sehr lange Lebensdauer von 335 μs charakterisiert und wurde aufgrund der spektralen Lage Silbertrimeren zugeschrieben. Der dritte Anteil der Photolumineszenz Silber-dotierter Gläser umfasst den Wellenlängenbereich zwischen 500 und 600 nm. Weil die dazugehörige Lebensdauer mit 56 μs und die Emissionsmaxima sowie der Kurvenverlauf sehr gut mit den spektroskopischen Daten der grünen Lumineszenz Gold-dotierter Gläser übereinstimmten, wird diese Emission ebenfalls dem L-Zentrum zugeschrieben, wobei die atomaren Silberpartikel durch einen Triplett-Triplett-Energietransfer die effiziente Anregung dieser glasintrinsischen Emission ermöglichen. Der Mechanismus konnte auch in diesem Fall durch die Codotierung mit trivalenten Lanthanoidionen bewiesen werden. So zeigten Ag/Eu-dotierte Gläser, die aktiviert und 240 min bei 300°C getempert worden sind, eine 250fache Verstärkung der Eu^{3+} -Emission bei nicht-resonanter Anregung bei 337 nm.

Desweiteren konnte gezeigt werden, dass Gold-dotierte Gläser mit Hilfe der Synchrotronröntgenlithographie mikrostrukturiert werden können. Diese Strukturen können nach der entsprechenden thermischen Behandlung durch die Anregung der Lumineszenz sichtbar gemacht werden. Daher eignet sich

diese Methode zur optischen Informationsspeicherung. Wurden die strukturierten Proben derart getempert, dass Edelmetallnanopartikel entstehen, so konnten die in das Glas geschriebenen Muster durch die Rotfärbung, verursacht durch die Oberflächenplasmonenabsorption des Goldes, identifiziert werden. Diese Strukturierung könnte zur Herstellung von Lichtwellenleitern Verwendung finden („photonische Kristalle“).

Eine andere mögliche Anwendung basiert auf dem Prinzip der *phosphor converted* LED (pc-LED). In diesem Konzept findet eine Leuchtdiode Verwendung, die kurze Lichtwellen emittiert und damit wiederum Leuchtstoffe (*phosphors*) anregen kann, die bei rotverschobenen Wellenlängen lumineszieren. Wird das verbleibende Anregungslicht mit dieser Photolumineszenz geschickt kombiniert, resultiert Weißlicht.^[229] Die neueste Generation dieser Leuchtstoffe besteht aus Eu^{2+} -dotierten orange-rot und gelb-grün lumineszierenden Nitridosilicaten, die im nahen UV über einen Energietransfer durch Eu^{2+} -Ionen angeregt werden können und weißes Licht hoher Qualität erzeugen.^[215] In Abbildung 7.49a ist gezeigt, dass auch die Lumineszenz synchrotronaktivierter Silbergläser mit einer kommerziellen InGaN LED angeregt werden kann und damit prinzipiell aus diesen Präparaten neue Weißlichtquellen verwirklicht werden könnten. Mit Hilfe von AlGaIn/GaN UV LEDs, die in einem Bereich zwischen 250 und 340 nm emittieren,^[240] könnte die Photolumineszenz der synchrotronaktivierten Proben sogar noch effizienter angeregt werden. Weitere Vorteile der Gläser sind zudem, dass sie sehr leicht zu unterschiedlichsten Bauteilen wie (Lichtleiter-) Fasern verarbeitet, durch Synchrotronröntgenlithographie strukturiert und aufgrund der Transparenz und Farblosigkeit in viele Lichtbauelemente wie LEDs, Bildschirme, Glasscheiben, etc. integriert werden können. Durch die Dotierung mit Lanthanoiden oder die Substitution von CaO durch das blau emittierende ZnO konnte zudem das Photolumineszenzspektrum und damit die exakte Farbe bzw. Farbtemperatur der Lichtquelle variiert werden. Einige dadurch erreichbare Emissionsfarben sind in Abbildung 7.49b in einem CIE (Commission International de l’Eclairage)^[241] Farbdigramm exemplarisch dargestellt.



Kapitel 8

Mehrphotonisch induzierte Lumineszenz von Goldnanopartikeln

Nachdem im vorherigen Kapitel die lineare Photolumineszenz atomarer Edelmetallteilchen behandelt worden ist, soll in diesem Abschnitt der Fokus auf der nichtlinearen Photolumineszenz nanometergroßer Goldpartikel liegen. Zum Studium dieser Eigenschaften ist eine hohe Nanopartikelkonzentration unabdingbar. Ein Nachteil der konventionell nach dem Schmelzverfahren hergestellten Gläser ist jedoch die geringe Konzentration an Edelmetallionen, die in das Glas eingebracht werden kann. So konnten die Natron-Kalk-Silicatgläser maximal mit 50 ppm Gold dotiert werden. Daher waren diese Proben nicht für die beabsichtigten Untersuchungen geeignet. Deutlich höhere Konzentrationen können jedoch durch die Anwendung des Sol-Gel-Verfahrens erreicht werden. Weil die Gläser mit dieser Technik bei Raumtemperatur hergestellt werden und die Solbildung in einem alkoholischen Lösungsmittel stattfindet, können die Proben mit mehr als 20 mol% Gold(III)-chlorid (welches sehr gut in Ethanol löslich ist) dotiert werden, ohne dass eine Reduktion der Goldionen während des Herstellungsprozesses stattfindet. Sehr stabile Glasschichten können aus dem Sol reproduzierbar durch die Spin-Coating-Technologie erzeugt werden. Allerdings sind mit diesem Verfahren nur Schichtdicken von maximal einem Mikrometer erreichbar. Weil die nichtlineare Photolumineszenz konfokal angeregt und detektiert werden kann, waren diese Schichtdicken für die Messung der nichtlinearen Photolumineszenz der Goldnanopartikel jedoch ausreichend.

8.1 Charakterisierung der Gold-dotierten dünnen Filme

Voruntersuchungen hatten gezeigt, dass die stabilsten Gold-haltigen Glasschichten aus einem Sol hergestellt werden können, das aus einer salzsaurer ethanolischen Lösung von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ und $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ im Verhältnis zwei zu eins sowie HAuCl_4 besteht. Die Beschichtung der Glassubstrate erfolgte durch Spin-Coating bei einer Drehzahl von 3000 rpm. Auf diese Art konnten Filme erzeugt werden, die 0, 3, 5, 10 und 20 mol% Gold enthielten. Zunächst wurden diese Proben mit UV-Vis-Absorptionsspektroskopie charakterisiert (Abbildung 8.1). Nach der Beschichtung waren die Gold-haltigen

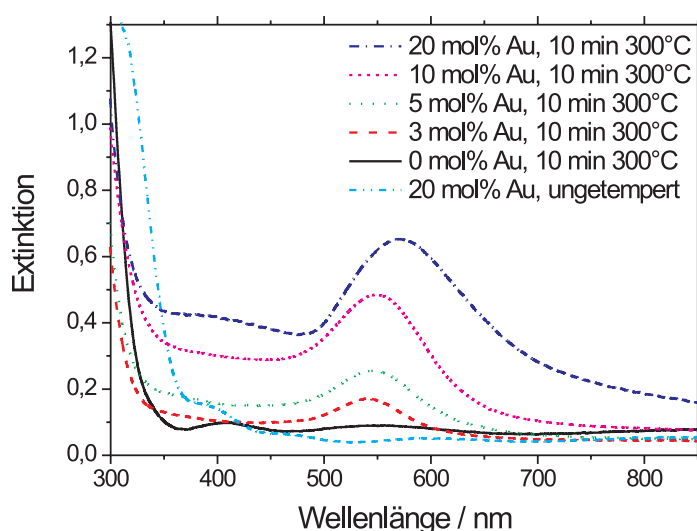


Abbildung 8.1: UV-Vis-Absorptionsspektren getempert und ungetempert dünner Silicat-Titanatfilme dotiert mit unterschiedlichen Goldkonzentrationen.

Proben leicht gelb gefärbt. Daher kann im Absorptionsspektrum ungetempert Gold-dotierter Filme eine Extinktion bei $\lambda \leq 400$ nm wahrgenommen werden. Diese Absorption wird durch Tetrachloraurat(III)-Ionen verursacht. Wurden die Präparate für 10 min bei 300°C getempert, so kann im Spektrum Gold-haltiger Schichten die charakteristische Oberflächenplasmonenresonanz von Goldnanopartikeln identifiziert werden. Die Proben sind daher intensiv violett gefärbt. Mit steigendem Goldgehalt von 3 bis 20 mol% verschiebt sich

das Maximum der Oberflächenplasmonenabsorption systematisch von 540 nach 570 nm. Ebenso vergrößert sich die Halbwertsbreite dieser Absorptionsbande. Die Extinktion bei $\lambda < 500$ nm wird durch Gold-Interband-Übergänge zwischen dem 5d und dem 6sp-Leitungsband verursacht. Im Gegensatz dazu zeigen undotierte Filme im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums keine Absorption, unabhängig von der thermischen Behandlung. Für alle Proben gilt, dass die bei $\lambda \leq 350$ nm einsetzende Absorption dem Natron-Kalk-Silicatglassubstrat zugeordnet werden kann.

Die Veränderung der Oxidationsstufen des Goldes vor und nach der thermischen Behandlung wurde eingehend mit Au L_{III} -XANES untersucht (Abbildung 8.2). Zum Vergleich wurden auch Spektren von Gold(I)cyanid, Te-

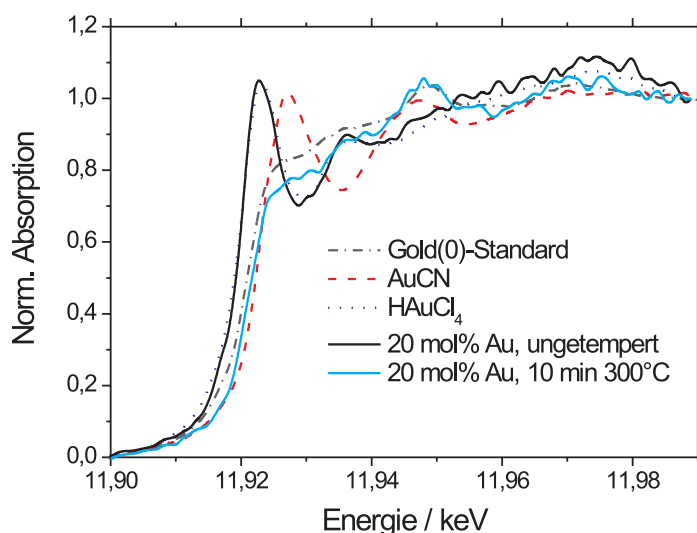


Abbildung 8.2: Au L_{III} -XANES-Spektren verschiedener Goldreferenzproben verglichen mit den Spektren von mit 20 mol% Gold dotierten Silicat-Titanatfilmen vor und nach dem Tempern bei 300°C.

trichlorogold(III)säure sowie einem Gold(0)-Standard als Referenzproben für die stabilen Goldoxidationsstufen 0, +I und +III aufgezeichnet. Die kationischen Goldstandards sind charakterisiert durch deutlich ausgeprägte Peaks (so genannte *white lines*) bei 11923 eV (Au^{3+}) bzw. 11927 eV (Au^+), die durch Übergänge von 2p-Elektronen in unbesetzte 5d-Orbitale hervorgerufen werden. Dadurch unterscheiden sie sich sehr deutlich von den Gold(0)-Proben, deren Spektren keine vergleichbaren Übergänge aufweisen. Der Ver-

gleich dieser Referenzspektren mit dem der Gold-dotierten Schicht vor der thermischen Behandlung zeigt eindeutig, dass in diesem Glas ausschließlich Au^{3+} -Ionen vorliegen. Die nahezu perfekte Übereinstimmung mit dem Spektrum des HAuCl_4 weist darauf hin, dass das Gold in die Schicht als AuCl_4^- eingebettet ist und bestätigt damit die charakteristische Extinktion dieses Ions bei 400 nm im UV-Vis-Absorptionsspektrum (Abbildung 8.1). Die thermische Behandlung bei 300°C führt schließlich zum Verschwinden der *white line* bei 11923 eV und zu einer Verschiebung der Absorptionskante von 11920 nach 11921 eV. Dieses Phänomen kann durch eine vollständige Reduktion der Gold(III)-Ionen zu neutralen Goldatomen verstanden werden, was im Übrigen durch die gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des Gold(0)-Standards untermauert wird. Dieser Reduktionsprozess bestätigt ebenfalls die Beobachtungen aus der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchung, durch welche nach dem Tempern die Oberflächenplasmonenabsorption der Goldnanopartikel im Extinktionsspektrum identifiziert werden konnte.

Zur Bestimmung der Schichtdicken sowie der Goldpartikelgrößen wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden von den beschichteten Gläsern Elektronenstrahl-transparente Querschnittspräparate angefertigt. In Abbildung 8.3 ist die TEM-Aufnahme des Querschnitts einer mit 10 mol% Gold dotierten Probe nach der thermischen Behandlung dargestellt. Deutlich können die Goldnanopartikel in der TEM-Aufnahme identifiziert werden. Die Teilchen liegen in einer relativ engen Größenverteilung vor, sind annähernd kugelförmig und weisen einen durchschnittlichen Radius von $R = 5 \pm 2$ nm auf. Die Dicke der dotierten Schicht ist auf der gesamten Länge des untersuchten Querschnittspräparates nahezu konstant und beträgt 356 ± 3 nm. Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Goldnanocluster nicht nur wie erwartet in die Schicht eingebettet sind, sondern auch auf der Schichtoberfläche liegen. Aus diesem Grund wurde die Oberfläche auch mit Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abbildung 8.4). In den REM-Aufnahmen kann die homogene Verteilung der kugelförmigen Goldnanopartikel nachvollzogen und somit die Beobachtungen aus den TEM-Untersuchungen bestätigt werden. Der mittlere Radius der auf der Oberfläche befindlichen Teilchen liegt bei $R = 11 \pm 2$ nm und entspricht daher ungefähr dem doppelten Radius der eingebetteten Partikel.

Ähnliche Messungen wurden an Proben durchgeführt, die mit 20 mol% Gold dotiert und für 10 min bei 300°C getempert worden sind. Auf der Basis der TEM-Querschnittsaufnahmen konnte eine mittlere Schichtdicke von 348 ± 6 nm ermittelt werden, die damit sehr gut mit dem Wert der bisher untersuchten Schichten übereinstimmt und zeigt, dass die Dicke offensichtlich unabhängig von der Dotierung ist und reproduzierbar durch das Sol-Gel-Spin-Coating-Verfahren eingestellt werden kann (Abbildung 8.5). Die Bilder

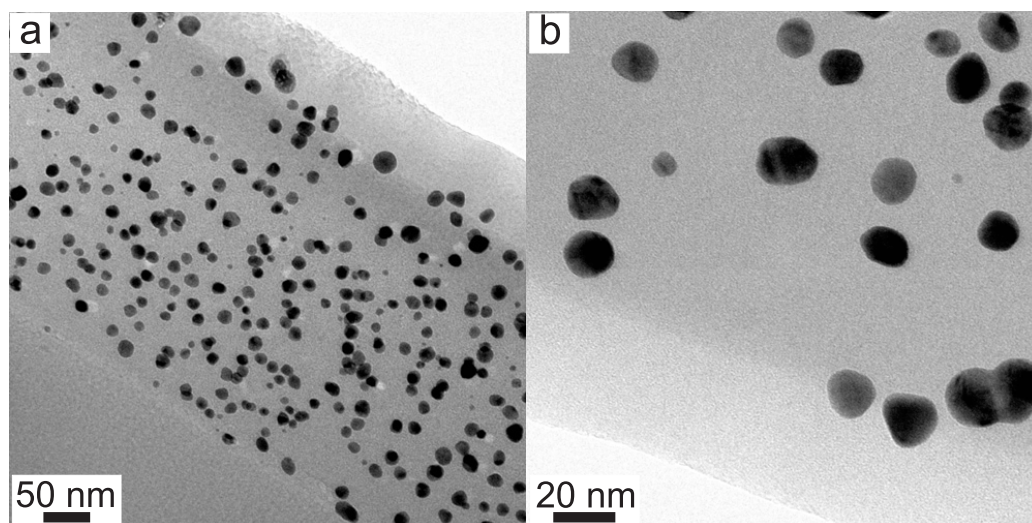


Abbildung 8.3: TEM-Aufnahmen von Silicat-Titanatfilmen (Querschnittspräparate), dotiert mit 10 mol% Gold nach dem Tempern für 10 min bei 300°C. Am linken unteren Rand der Aufnahme a) befindet sich das Glassubstrat, rechts oben schließt sich dem dotierten Film eine Klebeschicht an. In Abbildung b) ist die Grenzfläche zwischen dem dotierten Film und der Klebeschicht am linken unteren Rand zu erkennen. Vergrößerung: a) 47000x, b) 135000x.

zeigen allerdings auch, dass die Goldnanopartikel in einer weiten Größen- und Formverteilung vorliegen. So variieren die Partikeldurchmesser typischerweise zwischen 5 und 100 nm. Neben den kugelförmigen Teilchen können ebenso trigonale und hexagonale Prismen, Stäbchen und andere Formen beobachtet werden. Die Partikel selbst sind in die Matrix eingebettet, befinden sich jedoch auch auf der Schicht. Ähnliches kann den REM-Oberflächenuntersuchungen entnommen werden. So können in der Abbildung 8.6 ebenfalls Teilchen mit sehr unterschiedlichen Formen und Größen wahrgenommen werden, die Radien zwischen 10 nm und 1 μ m aufweisen.

An dieser Stelle sollen nun zunächst die unterschiedlichen Partikelgrößen erklärt werden, die durch die Konzentrationsdifferenz offensichtlich verursacht sind. Unter idealen Bedingungen kann der Partikelwachstumsprozess, wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, in die drei Phasen Bildung kritischer Keimgrößen, Diffusion der Atome mit anschließendem Diffusionskontrolliertem Wachstum sowie dem Reifungsprozess, bei dem die größeren Partikel auf Kosten der kleineren wachsen, um die Oberflächenspannung zu minimieren, unterteilt werden.^[71] Im Gegensatz zum zuvor diskutierten synchrotronaktivierten Prozess, verlaufen bei der thermischen Behandlung der

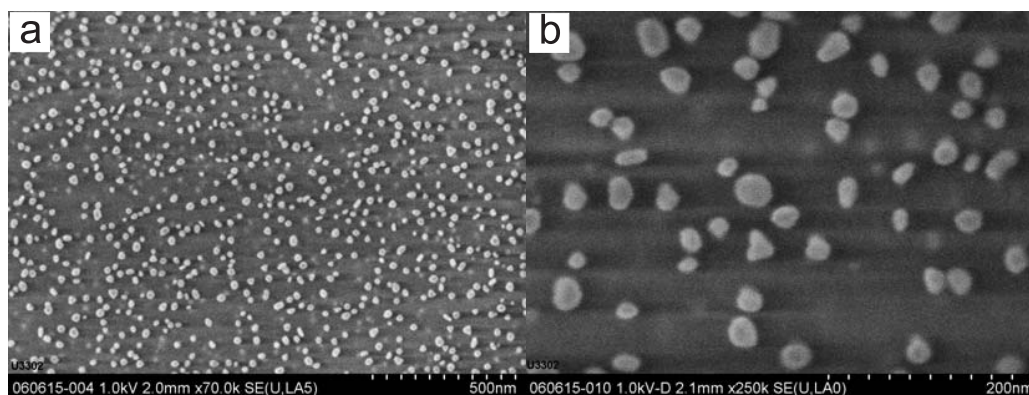


Abbildung 8.4: REM-Aufnahmen der Oberfläche eines Silicat-Titanatfilms, dotiert mit 10 mol% Au und getempert für 10 min bei 300°C. Vergrößerung: a) 70000x, b) 250000x.

Glasschichten die Nukleation und das Wachstum gleichzeitig ab. Geringe Goldkonzentrationen vorausgesetzt, kann der Reifungsprozess aufgrund der großen Abstände zwischen den Teilchen während der kurzen Temperzeit von 10 min vermieden werden. Hinzu kommt, dass die Silicat-Titanat-Schichten während der thermischen Behandlung durch Kondensation aushärtet und somit die Mobilität der Goldatome deutlich einschränkt. Unter diesen Bedingungen kann eine enge Partikelgrößenverteilung, wie für die 10 mol%-Probe beobachtet, resultieren. Offensichtlich kann bei der sehr hohen Konzentration von 20 mol% der Reifungsprozess nicht mehr vernachlässigt werden. Folglich führen die Simultanität von Nukleation, Wachstum und Reifung zu der ermittelten weiten Größen- und Formverteilung. Die Tatsache, dass die Partikel auf der Oberfläche etwas größer als die in der Schicht befindlichen sind, kann mit der erleichterten Diffusion auf der Oberfläche erklärt werden, weil die Silicat-Titanatmatrix selbstverständlich die Mobilität der Atome einschränkt. Diese Einschränkung ist auf der Oberfläche nicht mehr existent.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse können auch die Ergebnisse der UV-Vis-Absorptionsspektroskopie aus Abbildung 8.1 interpretiert werden. So kann die beobachtete Rotverschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz von 540 nm für 3 mol% nach 570 nm für 20 mol% Gold-haltige Proben sowie die in dieser Richtung ebenfalls ansteigende Halbwertsbreite dieser Bande mit der zunehmenden Partikelgröße erklärt werden. Diese Phänomene sind durch Retardierungseffekte, Plasmonendämpfung sowie die Anregung höherer Multipole bei größeren Teilchen verursacht.^[17;242] Eine weitere Erklärung liefert die Abweichung der Nanocluster von der idealen Kugelform. So wird beispielsweise eine Rotverschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz bei

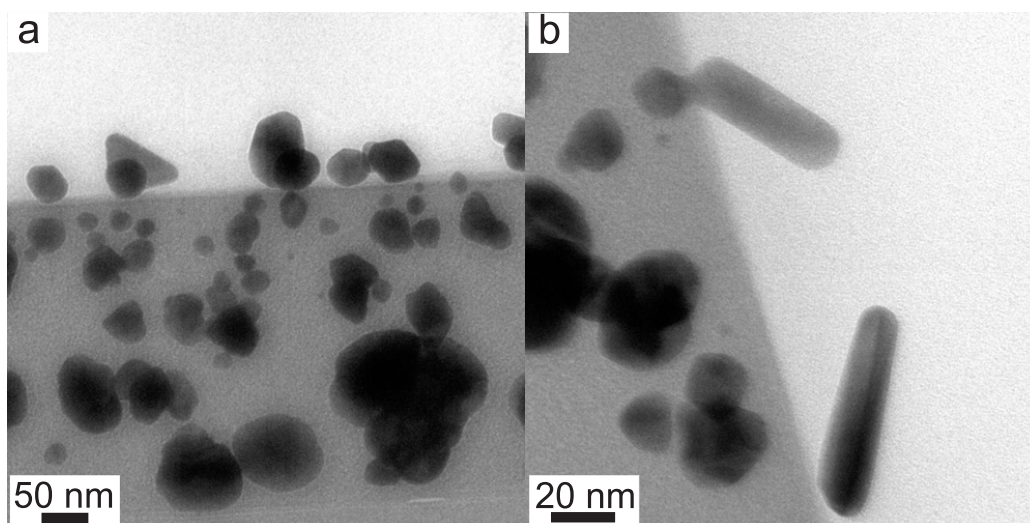


Abbildung 8.5: TEM-Aufnahmen von Silicat-Titanatfilmen (Querschnittspräparate), dotiert mit 20 mol% Gold nach dem Tempern für 10 min bei 300°C. Am unteren Rand der Aufnahme a) befindet sich das Glassubstrat. In Abbildung b) ist die Grenzfläche zwischen dem dotierten Film und der Klebeschicht auf der rechten Seite zu erkennen. Vergrößerung: a) 41000x, b) 135000x.

Edelmetallellipsoiden mit zunehmendem Aspektverhältnis (die folglich immer stärker von der Kugelform abweichen) beobachtet, welche durch Feldverstärkungseffekte auf der Basis der höheren Polarisierbarkeit nichtkugelförmiger Partikel erklärt werden kann.^[107;108;243]

8.2 Mehrphotonisch induzierte Lumineszenz

Um die Photolumineszenz der Goldnanopartikel zu studieren, wurden die Glasproben zunächst mit konfokaler Laserrastermikroskopie (*laser scanning microscopy*, LSM) untersucht. Aus diesem Anlass wurden die Proben mit den Femtosekundenpulsen eines Ti:Saphir(Ti:Sa)-Lasers bei der fundamentalen Wellenlänge von 795 nm angeregt, die in ein Leica TX Konfokalmikroskop eingekoppelt und auf die Glasnanoschicht fokussiert worden sind. Gesammelt wurden die emittierten Photonen mit demselben Objektiv. Mit Hilfe eines Spiegels konnte die Probe abgerastert und durch die Detektion mit einem Photomultiplier die Photolumineszenz der Probe zweidimensional als 8 bit-Graustufenbild dargestellt werden. Während undotierte (getempert oder ungetempert) und dotierte aber ungetemperte Glasschichten nicht lu-

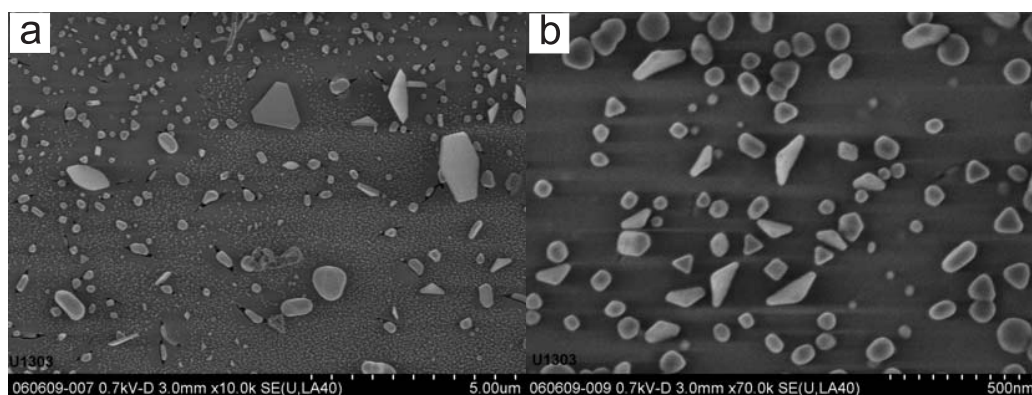


Abbildung 8.6: REM-Aufnahmen der Oberfläche eines Silicat-Titanatfilms, dotiert mit 20 mol% Au und getempert für 10 min bei 300°C. Vergrößerung: a) 10000x, b) 70000x.

mineszierten, zeigten die Goldnanopartikel-haltigen Präparate eine intensive Photolumineszenz während der Laseranregung. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass ausschließlich der obere Bereich der Proben diese Emission erzeugte, die Photolumineszenz demnach tatsächlich nur durch die Gold-dotierte Silicat-Titanatnanoschicht verursacht wird. Weil der Tempersschritt und die Golddotierung Voraussetzung für das Auftreten der Emission waren, ist diese offensichtlich durch die Goldnanopartikel verursacht. Desweiteren war die Lumineszenz umso intensiver, desto höher die Goldkonzentration im Glas gewesen ist. Interessanterweise führte die Anregung der Proben mit einer Laserleistung von ca. 1 GW cm^{-2} zu einer deutlichen Verringerung der Lumineszenzintensität und folglich zu einem Ausbleichen der derart bestrahlten Bereiche. Auf diese Weise konnten quadratische Figuren mit einer Größe von einigen Mikrometern in die Probe geschrieben werden. Diese Muster konnten bei einer geringeren Laserleistung von ca. $0,2 \text{ GW cm}^{-2}$ ohne weiteres Bleichen und damit zerstörungsfrei ausgelesen werden (Abbildung 8.7). Dieses Bleichverhalten wurde eingehend durch die zeitabhängige Aufnahme des Photolumineszenzsignals getemperter Gold-haltiger Filme während andauernder Laseranregung untersucht. Abbildung 8.8 zeigt die Bleichkurve eines mit 10 mol% Gold dotierten Glases, getempert für 10 min bei 300°C, welche bei einer Laserleistung von 1 GW cm^{-2} bei 120 000 Laserpulsen/Pixel aufgezeichnet wurde. Diese Leistung entspricht demnach der für das Schreiben der Quadrate in Abbildung 8.7 verwendeten. Der Kurve kann entnommen werden, dass die Lumineszenzintensität nur zu Beginn der Anregung deutlich um ungefähr die Hälfte abnimmt. Nach ca. 60 s bleibt das Signal jedoch annähernd selbst noch nach vielen Minuten Bestrahlung konstant.

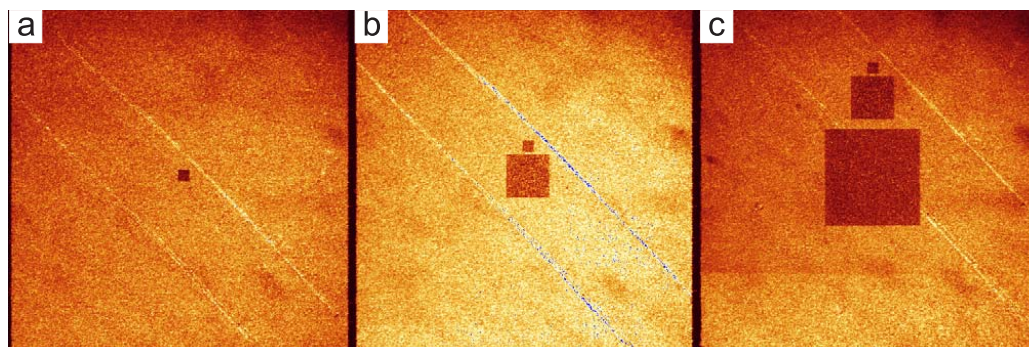


Abbildung 8.7: Falschfarben-LSM-Aufnahmen von Silicat-Titanatfilmen, die 20 mol% Gold enthalten und für 10 min bei 300°C getempert worden sind. Die Bildgröße ist jeweils $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, angeregt wurde bei 795 nm und einer Laserleistung von $0,2 \text{ GW cm}^{-2}$. Die ausgeblichenen (dunkelbraunen) Quadrate mit einer Größe von $15,6 \times 15,6 \mu\text{m}^2$ (a), $40,0 \times 40,0 \mu\text{m}^2$ (b) und $140,0 \times 140,0 \mu\text{m}^2$ (c) wurden nacheinander mit einer Laserleistung von 1 GW cm^{-2} (120 000 Laserpulse/Pixel) mit dem LSM in die Filme geschrieben.

Zur weiteren Analyse dieser Photolumineszenz wurden Spektren mit einem Gittermonochromator und einer LN_2 -gekühlten CCD-Kamera aufgezeichnet. Zu diesem Zweck sind die dünnen Glasfilme mit der Fundamentalen eines Ti:Sa-Femtosekundenlasers bei 775 nm und einer maximalen Pulsenergie von $100 \mu\text{J}$ angeregt worden, wobei das gestreute Anregungslicht vor der Detektion mit einem Gittermonochromator und einer CCD-Kamera mit Hilfe eines Bandpassfilters unterdrückt wurde. Die Untersuchung der Proben, welche sich durch eine unterschiedliche Goldkonzentration auszeichnen, bestätigt die zuvor diskutierten Beobachtungen. So können Photolumineszenzspektren nur bei Proben aufgezeichnet werden, die sowohl Gold enthalten, als auch zuvor getempert worden sind. Die Spektren von Glasproben mit unterschiedlichen Goldgehalten sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Emission durch ein breites strukturloses Spektrum über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich charakterisiert ist und es sich daher um eine weiße Lumineszenz handelt. Zudem kann ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Photolumineszenzintensität und der Goldkonzentration festgestellt werden. So weisen beispielsweise Schichten mit 20 mol% Gold eine achtfach höhere Intensität als Filme auf, die nur halb so viel Gold enthalten.

Die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Goldkonzentration wurde näher untersucht, indem der Logarithmus des integrierten Spektrums ge-

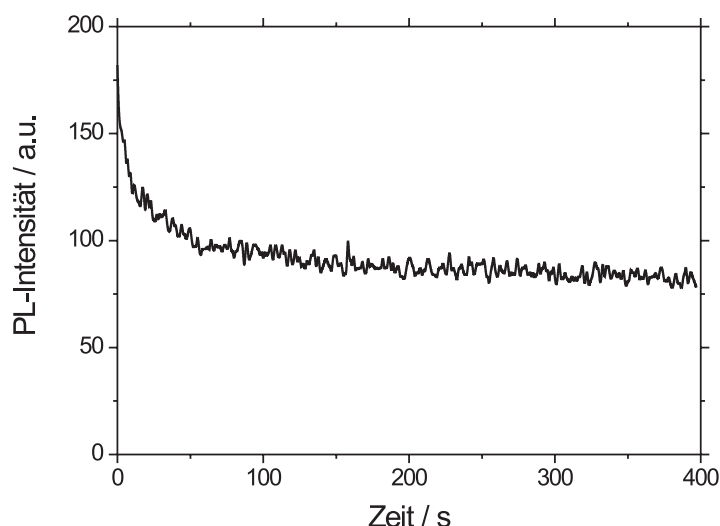


Abbildung 8.8: Bleichkurve eines Silicat-Titanatfilms, dotiert mit 10 mol% Gold nach 10 min Tempern bei 300°C, aufgenommen während der Ti:Saphir-Laseranregung mit dem LSM bei einer Leistung von 1 GW cm^{-2} (Zahl der Laserpulse=Zeit[s] $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$).

gen den Logarithmus der jeweiligen Goldkonzentration graphisch dargestellt wurde (Abbildung 8.10). Aus der linearen Regression der Datenpunkte wird ein Anstieg von 2,9 erhalten, wenn die niedrigste Konzentration von 3 mol% nicht berücksichtigt wird. Dies ist insofern gerechtfertigt, weil die Photolumineszenz dieser Probe sehr schwach und folglich der Fehler aufgrund eines niedrigen Signal-Rausch-Verhältnisses sehr groß ist.

Die bisher vorgestellten Photolumineszenzspektren wurden bei einer Eingangsspaltöffnung des Monochromators von $500 \mu\text{m}$ aufgenommen. Für die beiden Proben mit der höchsten Konzentration konnte die spektrale Auflösung bei noch ausreichender Intensität erhöht werden, indem die Emission bei einer Öffnung von $100 \mu\text{m}$ gemessen worden ist. Zudem konnte der gesamte Wellenlängenbereich zwischen 400 und 700 nm durch die Kombination von Spektren, die mit zwei verschiedenen Monochromatorpositionen (und so mit zwei sich überlappenden Wellenlängenbereichen) aufgezeichnet wurden, erfasst werden. Auch in diesem Fall kann kein grundlegender Unterschied zwischen den Spektren wahrgenommen werden. Drei Maxima bei 480, 600 und 670 nm können bei beiden Proben identifiziert werden, wobei das letzt-

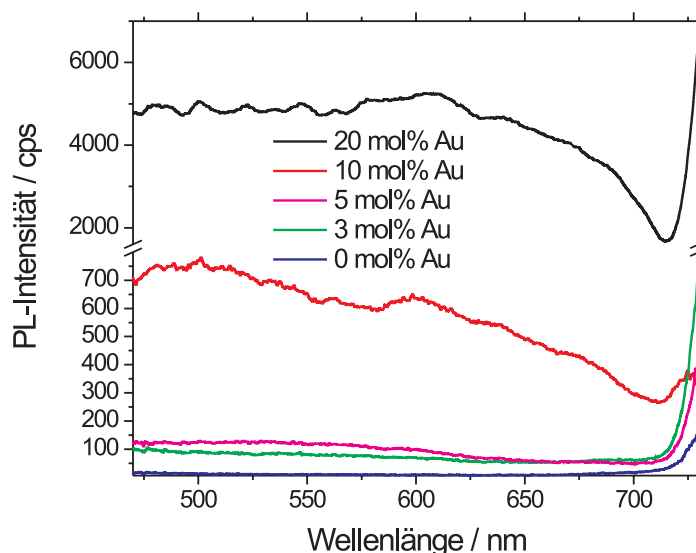


Abbildung 8.9: Photolumineszenzspektren von Silicat-Titanatfilmen mit verschiedenen Goldgehalten, getempert für 10 min bei 300°C und angeregt bei 775 nm. Die ab ca. 720 nm deutlich ansteigende Intensität ist durch das Anregungslicht verursacht. Monochromatoreingangsspalt: 500 μm .

genannte besonders im Spektrum der 20 mol% Gold enthaltenden Probe ausgeprägt ist.

Für die weitere Interpretation der PL-Spektren ist es von Bedeutung, die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Laserleistung zu untersuchen. Dazu wurden die Spektren bei verschiedenen Laserleistungen aufgezeichnet. Die logarithmische Auftragung der integrierten Lumineszenzintensität einer getemperten und mit 20 mol% Gold dotierten Probe gegen die Laserleistung ergab bei linearer Regression einen Anstieg von 2,9 (Abbildung 8.12). Der entsprechende Wert der mit 10 mol% Gold dotierten Glasschicht lag bei 2,4. Um sicherzustellen, dass das gestreute Laserlicht die Messergebnisse nicht verfälscht, wurden diese Versuche mit einem Aufbau wiederholt, der einen Kurzpassfilter enthält, welcher noch effektiver als der zuvor verwendete Bandpassfilter das Laserlicht bei $\lambda \geq 700$ nm absorbiert. In dieser Konfiguration wurde für die mit 20 mol% Gold dotierte Probe ein Anstieg von 3,1 ermittelt.

Die Verwendung des Kurzpassfilters hatte zudem den Vorteil, dass auch die Lumineszenz im Bereich ≤ 400 nm untersucht werden konnte. Der Band-

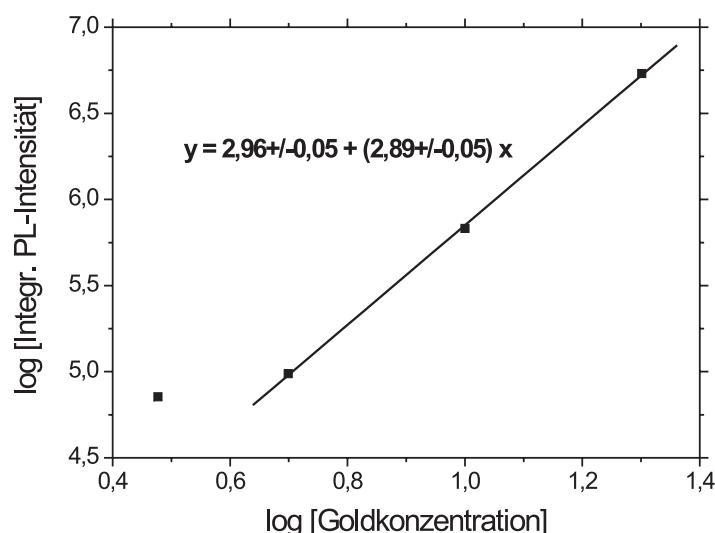


Abbildung 8.10: Logarithmische Darstellung der integrierten PL-Intensität gegen die Goldkonzentration eines getemperten Silicat-Titanatfilms, welcher 3, 5, 10 und 20 mol% Gold enthält sowie die lineare Regression der Datenpunkte der 5, 10 und 20 mol% Gold enthaltenden Filme.

passfilter absorbierte bereits in diesem Teil des Spektrums das Emissionslicht. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 8.13 zu sehen. Demnach kann man erkennen, dass auch bei kleineren Wellenlängen als der zweiten Harmonischen des Anregungslichts bei $\lambda \leq 387,5$ nm Lumineszenzphotonen detektiert wurden.

8.3 Diskussion der nichtlinearen Photolumineszenz

Aufgrund der Tatsache, dass die weiße Lumineszenz im NIR-Bereich angeregt wird, sollte es sich bei diesem Prozess um eine multiphotonisch induzierte Emission handeln. Eine einphotonisch induzierte Lumineszenz konnte bei Anregung im UV- und sichtbaren Spektralbereich mit kommerziellen Lumineszenzspektrometern bei Anregung mit einem N₂-Laser oder einer Xenon-Lampe nicht detektiert werden. Die zur multiphotonischen Anregung benötigte Zahl der absorbierten Photonen kann durch die Abhängigkeit der

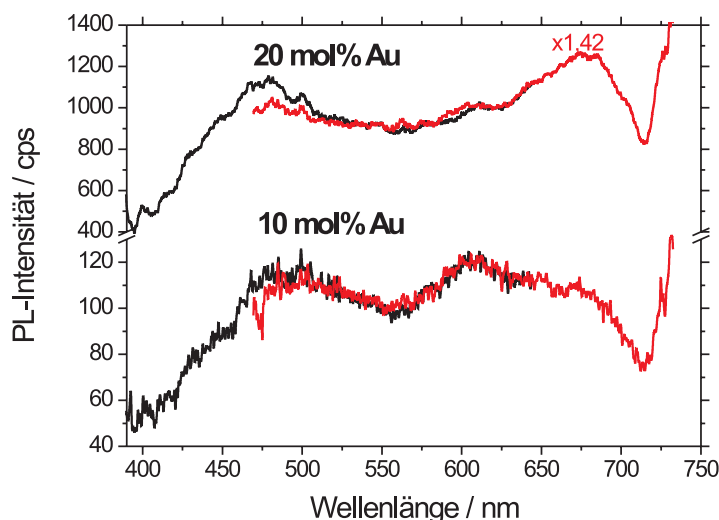


Abbildung 8.11: Photolumineszenzspektren von Silicat-Titanatgläsern, dotiert mit 10 bzw. 20 mol% Gold, jeweils für 10 min bei 300°C getempert und angeregt bei 775 nm. Der signifikante Anstieg ab ca. 720 nm ist durch das Anregungslicht verursacht. Die Spektren wurden für jede Probe an zwei verschiedenen Monochromatorpositionen (schwarze und rote Kurven) aufgenommen und kombiniert. Monochromatoreingangsspalt: 100 μm .

Intensität von der Laserleistung ermittelt werden. Die logarithmische Auftragung ergab für die mit 20 mol% Gold dotierte Probe für zwei verschiedene Filterkonfigurationen einen Anstieg von 2,9 und 3,1 (Abbildung 8.12). Dies bedeutet, dass die Photolumineszenz durch die Absorption von drei Photonen mit der Wellenlänge 775 nm verursacht wird. Der Anstieg von 2,4 im Fall der 10 mol% Gold enthaltenden Schicht könnte als Kombination von Zwei- und Dreiphotonenprozessen gedeutet werden. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die gemessene Abhängigkeit nicht so perfekt linear ist wie bei der zuvor diskutierten Glasprobe. Die geringeren Emissionsintensitäten führen zu einem höheren Fehler dieses Wertes. Dennoch unterstützt ein Anstieg von 2,4 die These, dass die Photolumineszenz zumindest anteilig dreiphotonisch induziert ist. Das PL-Signal bei $\lambda \leq 387,5$ nm, der Wellenlänge also, die der zweiten Harmonischen der Laserfundamentalen entspricht, ist ein weiterer starker Hinweis auf einen Dreiphotonen-Prozess (Abbildung 8.13). Mit der Absorption von zwei 775 nm Photonen allein kann die Emission in diesem Wellenlängenbereich nicht erklärt werden.

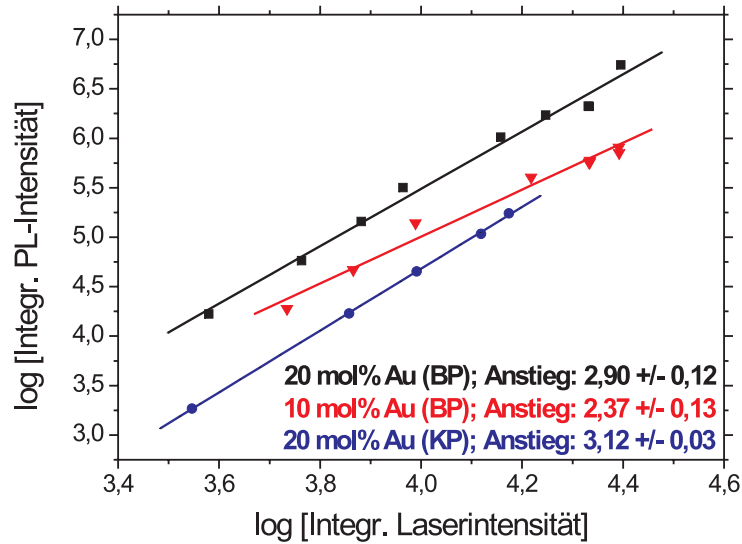


Abbildung 8.12: Logarithmische Auftragung der integrierten PL-Intensität, gemessen mit einem Bandpass- (BP) bzw. Kurzpassfilter (KP), gegen die integrierte Laserintensität von 10 min bei 300°C getemperten Silicat-Titanatfilmen.

Eine weitere Bestätigung des Dreiphotonenprozesses ist durch die Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenzintensität gegeben. So ergab die logarithmische Auftragung einen Anstieg von drei. Bei einphotonischer Anregung wurde ermittelt, dass die Lumineszenzintensität proportional zu R^3 und folglich direkt proportional zum Partikelvolumen V ist.^[244] Im Fall eines dreiphotonischen Prozesses sollte demnach die Emission proportional zu V^3 und somit auch proportional zur Konzentration c^3 sein. Diese Abhängigkeit wurde tatsächlich beobachtet (Abbildung 8.10). Offensichtlich hängt die PL nur vom Volumen der Partikel und nicht von der Form oder dem Abstand zwischen diesen ab. Dies würde weiterhin bedeuten, dass die PL nicht durch Oberflächenzustände verursacht ist, sondern vom gesamten Volumenanteil. Andernfalls würde die Emission vom Oberflächen/Volumen-Verhältnis abhängen.

Zur nichtlinearen Photolumineszenz existieren bisher einige Arbeiten, die insbesondere über die Ti:Saphir-Laseranregung größerer Goldnanostrukturen berichten. So wurde beispielsweise bei Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 100 nm,^[29] rauen Goldfilmen,^[29;135] scharfen Goldspitzen^[29] und sogenannten Goldnanoantennen mit einer Länge von 75 nm^[245] eine zweipho-

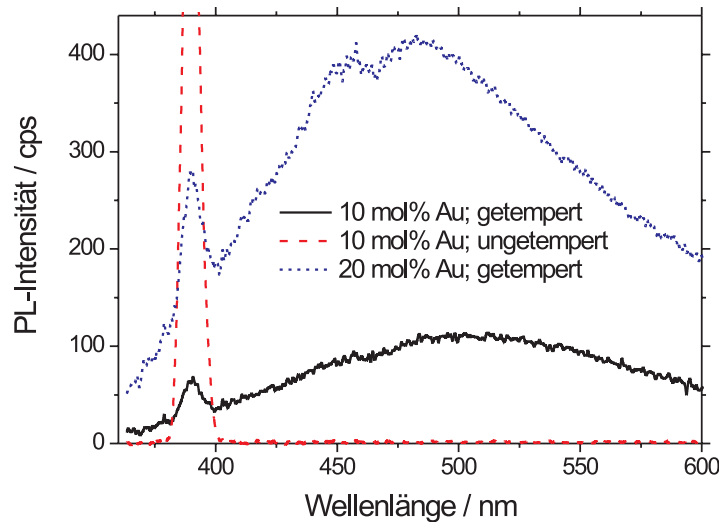


Abbildung 8.13: PL-Spektren Gold-haltiger Silicat-Titanatschichten gemessen mit dem Schott BG39 Kurzpassfilter unter Anregung mit 775 nm. Bemerkenswert ist die Emission bei $\lambda \leq 387,5$ nm. Die Peaks bei ca. 390 nm sind verursacht durch so genannte Gittergeister.

tonisch induzierte Lumineszenz beobachtet. Im Gegensatz dazu berichteten Farrer et al.^[30] über eine Emission von 15 nm großen Silicat-beschichteten Goldpartikeln, die durch die Absorption von drei 790 nm Photonen verursacht worden ist und somit die Befunde der hier beschriebenen nichtlinearen Photolumineszenz bestätigen würde. Die folgenden Gründe können für die unterschiedlichen Beobachtungen (zwei- oder dreiphotonischer Prozess) herangezogen werden: 1) Die von Farrer et al. untersuchten Nanopartikel besitzen eine ähnliche Größe und Form wie die Teilchen in den Silicat-Titanatschichten. Größere Partikel weisen eine höhere elektronische Zustandsdichte auf und können demnach auch unterschiedliche optische Eigenschaften verursachen. Zusätzlich ist die Oberflächenplasmonenabsorption größerer Goldstrukturen rotverschoben und verbreitert. Dieser Effekt sollte ebenfalls einen Einfluss auf die Effizienz eines Zwei- bzw. Dreiphotonenprozesses haben. 2) Die Partikel von Farrer et al. sind in eine ähnliche (Silicat-)Matrix eingebettet. Die dielektrische Umgebung kann jedoch eine wichtige Rolle bei der Effizienz der multiphotonisch induzierten Lumineszenz spielen. So kann die Emission durch Energietransferprozesse gelöscht oder auch

verstärkt werden. 3) Die in der Literatur berichteten Anregungs- und PL-Intensitäten der größeren Goldstrukturen waren geringer als die in dieser Arbeit beschriebenen Intensitäten.^[29] Folglich könnte in diesen Fällen die Anregung mit Laserintensitäten erfolgt sein, die eher Zweiphotonenprozesse bevorzugen, während die in dieser Arbeit verwendeten hohen Anregungsintensitäten zu dreiphotonisch induzierten Emissionen führen.

Die beobachtete dreiphotonisch induzierte Lumineszenz der Goldnanopartikel wird durch die folgenden experimentellen Ergebnisse anderer Forschergruppen unterstützt. Eine Dreiphotonenabsorption bei 775 nm entspräche einer Einzelphotonenabsorption bei 258 nm. Tatsächlich konnten Wilcoxon et al. eine Photolumineszenz von 5 nm großen Goldpartikeln während der Anregung mit 230 nm detektieren.^[27] Varnavski et al. berichten zudem über eine Lumineszenz von 25 nm Goldclustern, die einphotonisch sowohl bei 267 als auch bei 410 nm induziert werden konnte.^[107] Interessanterweise wurde für beide Prozesse die gleiche Quanteneffizienz bestimmt. Dementsprechend sollte mit einer Anregung bei 775 nm sowohl eine Zwei- als auch ein Dreiphotonenprozess möglich sein. Die Wahrscheinlichkeit für den einen oder anderen Prozess sollte lediglich von der Laserleistung abhängen, d.h. eine hohe Leistung würde eher eine dreiphotonische Absorption induzieren. Mit dieser Interpretation könnten die zuvor beschriebenen Vermutungen über die Bevorzugung dreiphotonischer Prozesse bei hohen Anregungsintensitäten bestätigt werden.

Sehr häufig wird die Lichtemission nanoskaliger Goldstrukturen mit der elektronischen Anregung von 5d-Elektronen in das 6sp-Band in Verbindung gebracht.^[28;135;244] Dies wurde bereits von Moorradian in seiner Arbeit zur Photolumineszenz von Gold- und Kupferoberflächen postuliert.^[26] Eine schematische Darstellung möglicher Anregungs- und Emissionspfade in der Nähe des L-Symmetriepunkts der elektronischen Goldbandstruktur ist in Abbildung 8.14 gezeigt. Allerdings wurde die Quantenausbeute dieser Emission der Goldfilme mit lediglich 10^{-10} abgeschätzt, so dass die Frage geklärt werden muss, warum bei Nanopartikeln eine signifikante Verstärkung dieser Lumineszenz beobachtet wird. Prinzipiell kann die Quantenausbeute durch zwei verschiedene Mechanismen erhöht werden: 1) Durch eine Verlangsamung der konkurrierenden strahlungslosen Relaxationsprozesse und 2) durch eine Beschleunigung der strahlenden Übergänge. Die Lumineszenzlöschung ist in Metallen primär durch Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Streuung verursacht. Eine Verlangsamung kann bei kleinen molekularen Clustern aufgrund ihrer geringeren elektronischen Zustandsdichte beobachtet werden.^[41] In Nanopartikeln mit Durchmessern von mehr als 2 nm sind diese Prozesse jedoch genauso schnell wie im Festkörper oder sogar beschleunigt, so dass diese Erklärung der Lumineszenzverstärkung un-

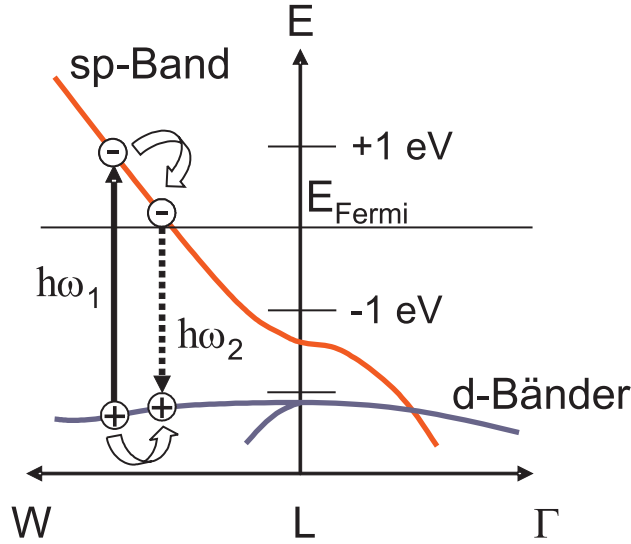


Abbildung 8.14: Schematische Darstellung der partiellen Bandstruktur von Gold in der Nähe des L-Symmetriepunkts der ersten Brillouin-Zone. Die Bandenergien sind relativ zum Fermi-Niveau angegeben. Durch die Absorption eines einzelnen Photons oder mehrerer Photonen mit der Gesamtenergie $\hbar\omega_1$ kann ein Elektron aus dem d-Band in das sp-Band deutlich oberhalb des Fermi-Niveaus angeregt werden. Nach strahlungsloser Relaxation des d-Band-Lochs und des angeregten Elektrons könnte deren Rekombination zur Emission eines Photons mit der Energie $\hbar\omega_2$ führen.

wahrscheinlich ist.^[246;247] Der zweite Vorschlag beschleunigter strahlender Übergänge ist dagegen eher geeignet, um die Erhöhung der Quantenausbeute in nanostrukturierten Metallen zu verstehen. Einige Forschungsgruppen schlugen z.B. vor, dass die Lichtemission durch das Nahfeld in Verbindung mit einer Oberflächenplasmonenanregung verstärkt wird, die ausschließlich in nanometergroßen Objekten wie Nanopartikeln, rauhen Filmen, etc. möglich ist.^[28;135] So ist das Nahfeld von Nanopartikeln und insbesondere von Nanopartikelaggregaten sehr stark lokalisiert in Bereichen, die sogar noch kleiner als die Wellenlänge des Anregungslichts sind. Diese Bereiche werden auch als „Hotspots“ bezeichnet.^[248] Dieser elektromagnetische Verstärkungsmechanismus ist die am meisten diskutierte Erklärung für die Oberflächen-verstärkte Raman-Streuung (*surface-enhanced Raman scattering*, SERS). Sind die eintreffenden und Stokes-verschobenen gestreuten Wellenlängen im Bereich der Oberflächenplasmonenresonanz der Nanopartikel, so wird das Ramanstreusignal eines Moleküls welches sich in einem Hotspot aufhält um einen Faktor E verstärkt, der durch die Gleichung

chung $E = |E(\omega)|^2 |E(\omega')|^2$ gegeben ist. $E(\omega)$ und $E(\omega')$ sind hierbei die lokalen elektrischen Verstärkungsfaktoren bei der Anregungs- bzw. Stokesverschobenen Frequenz.^[98] Dieser Mechanismus ist ebenfalls für die beobachtete Fluoreszenzverstärkung von Molekülen (oder Edelmetallpartikeln) neben plasmonischen Gold- oder Silberobjekten vorgeschlagen worden.^[21;22] Während die Moleküle in SERS-Untersuchungen in der Regel an die Oberfläche der Metallpartikel adsorbiert sind, wird die verstärkte Fluoreszenz ausschließlich bei Molekül-Nanopartikelabständen von einigen Nanometern gemessen. Aus diesem Grund stellten Dulkeith et al.^[244] eine Emissionserhöhung um 4-6 Größenordnungen durch diesen Prozess allein infrage, denn bei den beschriebenen Abständen würde durch die plasmonische Feldverstärkung lediglich ein Faktor von ungefähr 10 erklärt werden können. Stattdessen wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen: Als erstes werden im d-Band Lochzentren durch die Anregung von Elektronen in das d-Band erzeugt. Anschließend führt die unter Energie- und Impulserhaltung ablaufende Relaxation der d-Bandlücken zur Anregung von Oberflächenplasmonen, welche unter der Emission von Photonen zerfallen. Tatsächlich wurde bei einphotonischer Anregung eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Spektren der Oberflächenplasmonenabsorption und der Photolumineszenz beobachtet.^[249] Die mehrphotonische Anregung der Goldnanopartikelhaltigen Silicat-Titanatschichten führte jedoch zu einer weißen Lumineszenz, die den gesamten sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums abdeckt und von der Form her keine Ähnlichkeit zur Oberflächenplasmonenresonanz aufweist. Wäre die PL ausschließlich durch die Oberflächenplasmonenemission verursacht, sollten die PL-Spektren mit der SPR-Absorption korrelieren, wie das auch bei der einphotonischen Anregung festgestellt wurde. Die in dieser Arbeit untersuchten Goldteilchen weisen Durchmesser zwischen 5 und 100 nm auf und das SPR-Maximum verschiebt sich mit steigender Goldkonzentration (und zunehmendem Partikeldurchmesser) von 540 nach 570 nm. Dennoch konnte keine entsprechende Verschiebung in den Emissionsspektren gefunden werden. Um die Absorption und die Lumineszenz zu vergleichen, sind diese in der Abbildung 8.15 für die mit 10 mol% Gold dotierte Probe zusammen dargestellt. Der Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und der Absorption kann am besten mit Hilfe der Mie-Theorie beschrieben werden.^[1;17;164] Daher wurde auf diese Weise innerhalb des quasistatischen Regimes das Absorptionsspektrum für Goldpartikel mit einem mittleren Radius von 5 nm (dem mit TEM ermittelten Wert) in einer Silicat-Titanatmatrix mit einem Brechungsindex von 1,60 nach den Gleichungen 3.20 und 3.22 berechnet (Abbildung 8.15). Die Daten für die Dielektrizitätsfunktion des Goldes wurden der Referenz^[250] entnommen. Aus dem Vergleich der experimentellen und theoretischen Kurven wird ersichtlich, dass die optische Absorption sehr

gut durch die ermittelte Partikelradienverteilung beschrieben wird.

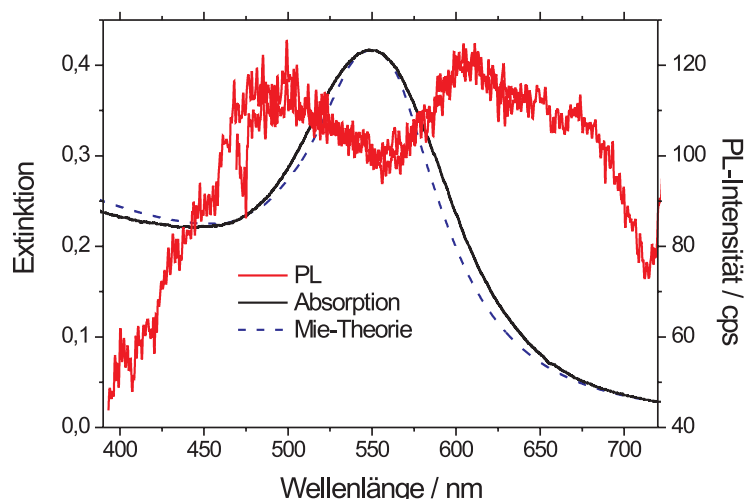


Abbildung 8.15: UV-Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektrum eines mit 10 mol% Gold dotierten Silicat-Titanatfilms nach 10 min Tempern bei 300°C. Die blaue gestrichelte Linie entspricht dem mit der Mie-Theorie berechneten und normierten Absorptionsspektrum von Goldpartikeln mit einem mittleren Radius von 5 nm.

Die zwei Lumineszenzmaxima bei 480 und 600 nm könnten nun als diskrete Übergänge zwischen elektronischen Zuständen oder als Plasmonenemission interpretiert werden. Die Diskrepanz zwischen diesen Maxima und der Oberflächenplasmonenresonanz und die Übereinstimmung dieser mit dem Minimum bei 550 nm machen allerdings die Schlussfolgerung wahrscheinlich, dass diese Verringerung der Lumineszenzintensität eher durch die Reabsorption der emittierten Photonen durch die Oberflächenplasmonen verursacht wird. Dementsprechend würde das PL-Kontinuum nicht die Plasmonenemission sondern die in Abbildung 8.14 schematisch dargestellte direkte Rekombination angeregter sp-Band-Elektronen mit d-Band-Löchern widerspiegeln und damit den von Mooradian postulierten Mechanismus auch bei mehrphotonischer Anregung bestätigen. Das breitbandige Photolumineszenzspektrum würde demnach die kontinuierliche Zustandsdichte des Goldes widerspiegeln.

8.4 Nanostrukturierung mit Ti:Sa-Laserstrahlung

Es zeigte sich, dass die lumineszierenden Nanopartikel nicht nur durch das Tempern generiert werden können, sondern auch durch die Bestrahlung mit dem Ti:Sa-Laser bei hoher Leistung. Wurden zuvor Strukturen mit dem Laserrastermikroskop (LSM) durch das Ausbleichen lumineszierender Partikel geschrieben, so können auf dieselbe Art nun lumineszente mikrometergroße Bereiche im Glas erzeugt werden. Allerdings müssen die frisch durch das kombinierte Sol-Gel- und Spin-Coating-Verfahren hergestellten Schichten mindestens eine Woche bei Raumtemperatur lagern und trocknen, damit stabile und kontrastreiche Strukturen in die Probe geschrieben werden können. Andernfalls kam es oft zu einem „Zerfließen“ der bestrahlten und unbestrahlten Areale. Das Auslesen der lumineszierenden Strukturen kann wiederum mit demselben Laserrastermikroskop, jedoch bei einer geringeren Laserleistung, erfolgen. In der Abbildung 8.16a sind derart geschriebene und ausgelesene Strukturen dargestellt.

Zur Überprüfung, ob an den bestrahlten und lumineszierenden Bereichen tatsächlich Goldnanopartikel entstanden sind, wurden REM-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 8.16b-f). Es zeigte sich, dass ausschließlich die bestrahlten Bereiche eine hohe Dichte an Nanopartikeln aufweisen. Bemerkenswert ist auch, dass die bestrahlten und nicht bestrahlten Areale relativ scharf voneinander abgegrenzt sind und daher Auflösungen im Nanometerbereich erreicht worden sind. Interessant ist auch, dass im Falschfarben-LSM-Bild bei der Bestrahlung eines $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ -Bereiches ein Linienmuster auftritt (Abbildung 8.16a), welches auch in den REM-Aufnahmen identifiziert werden kann (Abbildung 8.16e,f). Dies kann durch die Funktionsweise des Rastermikroskops verstanden werden. So wird beim Abrastern der Laserstrahl linienförmig durch einen beweglichen Spiegel über die Probe geführt. Demnach setzt sich das Mikroskopbild am Ende aus der Kombination vieler solcher Linienscans zusammen. Dieses Linienmuster kann deshalb in den beschriebenen Mikroskop- und REM-Aufnahmen beobachtet werden. Aufgrund solcher Linienscans war es jedoch auch möglich einzelne linienförmige Strukturen in die dotierten Glasschichten zu schreiben und mit REM auszulesen. So wurden im Abstand von ca. $2 \mu\text{m}$ derartige Strukturen in die Schichten geschrieben. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.17 dargestellt. Interessanterweise setzen sich diese Strukturen am Rand jeweils aus zwei ca. 200 nm breite Reihen linienförmig angeordneter Nanopartikel zusammen. Erklärt werden könnte dieses Phänomen dadurch, dass eine definierte Laserleistung, die am Rand des Laserfokus erreicht wird, zur Erzeugung der Goldnanopartikel führt, während

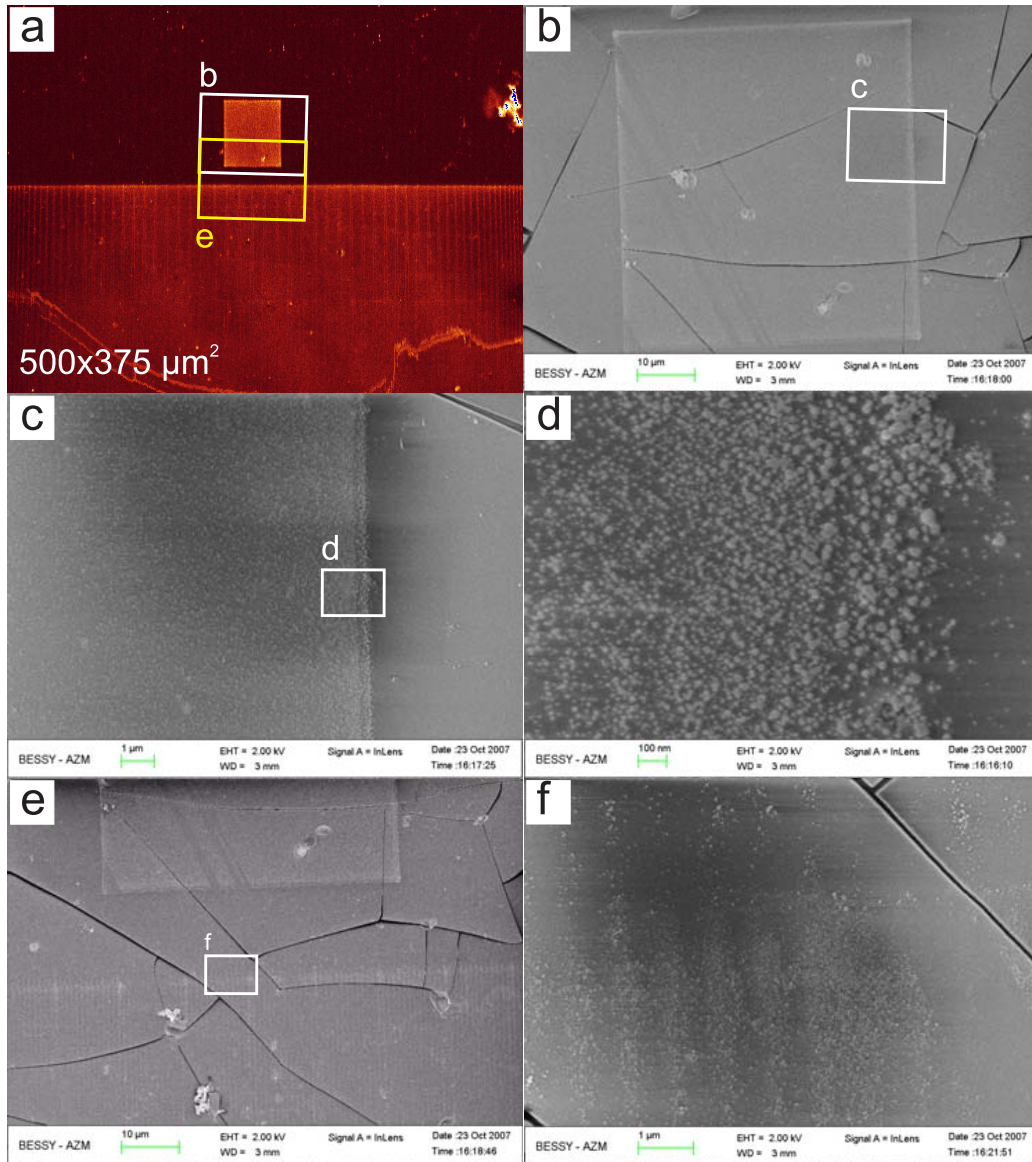


Abbildung 8.16: a) Falschfarben-LSM-Aufnahmen eines ungetemperten Silicat-Titanatfilms, der 20 mol% Gold enthält. Die (hellen) lumineszierenden Areale wurde mit dem LSM bei einer Laserleistung von 1 TW cm^{-2} (120000 Laserpulse/Pixel) in die Probe geschrieben. Die Laserleistung bei der Bildaufnahme betrug $0,3 \text{ TW cm}^{-2}$. b-f) REM-Aufnahmen der jeweils mit einem Rechteck markierten Bereiche der LSM- bzw. REM-Aufnahmen.

die intensive Leistung direkt im Fokus und somit im Zentrum der geschriebenen Linien das Auflösen dieser Teilchen verursacht. So könnte auch das zuvor beschriebene Bleichverhalten dieser Proben durch die Auflösung der Nanopartikel bei intensiver und/oder längerer Bestrahlung verstanden werden.

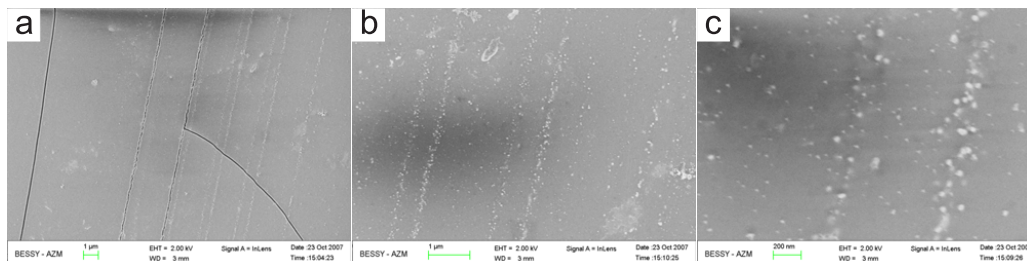


Abbildung 8.17: REM-Aufnahmen ungetemperten Silicat-Titanatfilme, dotiert mit 20 mol% Gold. Die Strukturen wurden mit dem LSM bei einer Laserleistung von 1 TW cm^{-2} in die Probe geschrieben.

8.5 Oberflächen-verstärkte Ramanstreuung von Adenin auf Goldnanopartikel-haltigen Filmen

Die Oberflächenplasmonenresonanz von Goldnanopartikeln kann zu einer enormen Verstärkung optischer Effekte führen, wenn Moleküle an die Oberfläche der Partikel adsorbieren bzw. sich in einem geringen Abstand ($\approx 10 \text{ nm}$) zu dieser befinden. Koppelt bei der Messung der Ramanstreuung dieser Moleküle das eingehende und/oder ausgehende elektrische Feld mit den Oberflächenplasmonen, so kann der sonst sehr kleine Ramanstreuquerschnitt auf das Niveau von Fluoreszenzquerschnitten starker Fluorophore verstärkt werden.^[18;19] Dieser Effekt wird als Oberflächen-verstärkte Ramanstreuung (*surface-enhanced Raman scattering*, SERS) bezeichnet und kann zu Ramanverstärkungen von bis zu 10^{14} - 10^{15} führen.

REM- und TEM-Messungen haben gezeigt, dass sich die Goldnanopartikel in den getemperten oder laseraktivierten Silicat-Titanatfilmen auch auf der Oberfläche befinden. Daher sollte sich das Studium des SERS-Effekts eignen, um die Wechselwirkung dieser Proben mit organischen und biologisch relevanten Molekülen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde ein Tropfen einer wässrigen 10^{-4} M Adenininlösung auf die Probe gegeben. Die Messung der Ramanstreuung erfolgte mit einem Konfokal-Ramanmikroskop und unter Anregung mit der 633 nm Linie eines Helium-Neon-Lasers. Untersucht

wurden sowohl Schichten, die bei 300°C getempert wurden, als auch Proben, welche orts aufgelöst mit einem Titan-Saphir-Femtosekundenlaser aktiviert worden sind. Als Ergebnis ging hervor, dass nur die Proben mit 20 mol% Gold ein Signal bei 740 cm^{-1} zeigten. Dieser Peak kann eindeutig der intensivsten Ramanschwingung eines Adeninmoleküls zugeordnet werden und wird durch C-N-Streckschwingungen in der Ebene des aromatischen Gerüsts verursacht.^[251] Proben mit einer geringeren Goldkonzentration wiesen diesen Peak nicht auf. Bei nicht aktivierten (d.h. weder getemperten noch bestrahlten) Filmen konnte ebenfalls kein Raman-Signal detektiert werden.

Diese Beobachtungen zeigen eindeutig, dass der SERS-Effekt durch die Goldnanopartikel auf der Oberfläche verursacht wird. Allerdings muss offensichtlich die Goldkonzentration bei mindestens 20 mol% liegen. Dies kann zum einen daran liegen, dass bei einer geringeren Konzentration dieser Effekt nicht mehr nachweisbar ist. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die Partikel in den geringer dotierten Proben mit einem Radius von 5-10 nm zu klein sind, um eine SERS-Verstärkung zu zeigen. Die REM-Aufnahmen der mit 20 mol% Gold dotierten Schicht konnten dagegen beweisen, dass sich in diesem Fall auch sehr große ($R > 50\text{ nm}$) Goldteilchen auf der Oberfläche befinden. Diese Nanopartikel sind sehr viel besser für SERS geeignet, da sie eine deutlich höhere Nahfeldverstärkung ermöglichen.^[98]

Zum Vergleich aktivierter und nicht aktivierter Bereiche unter exakt gleichen experimentellen Bedingungen eignen sich am besten die Filme, welche lokal mit dem Laserrastermikroskop und einem Ti:Sa-Laser bestrahlt wurden und bereits mit nichtlinearer Lumineszenzspektroskopie und REM (Abbildung 8.16) untersucht worden sind. Zur Abschätzung des Ramanverstärkungsfaktors wurde der wässrigen Adenininlösung eine definierte Menge an Methanol als Standard zugefügt, so dass die Lösung $6 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ Adenin und 10 M Methanol enthielt. Die Ramanstreuung von Methanol wird nicht durch SERS verstärkt und kann daher bei der Messung der Ramanspektren als interner Standard verwendet werden.^[19] Zur Messung wurden Proben, auf denen sich ein Tropfen der Adenininlösung befand, mit dem Konfokal-Ramanmikroskop abgerastert. Das Fokusbereichsvolumen betrug für jeden gerasterten Punkt ca. $\pi \cdot (1,6/2)^2 \cdot 5\text{ }\mu\text{m}^3$ ($\pi \cdot (\text{Durchmesser}/2)^2 \cdot \text{Höhe}$). Das Verhältnis des Adeninsignals bei 740 cm^{-1} zum Untergrund ist in Abbildung 8.18b als Ramanscan über die im Auflichtmikroskopbild aus Abbildung 8.18a markierte Fläche gezeigt. Aus diesen Aufnahmen wird ersichtlich, dass hauptsächlich im aktivierten und somit Goldnanopartikel-haltigen Bereich das Adeninsignal detektiert wird. Der Vergleich der Spektren aktivierter und nicht aktivierter Bereiche zeigt jedoch auch, dass die Intensität des Methanol-Raman-Signals bei 1022 cm^{-1} wie erwartet unabhängig von der Aktivierung ist (Abbildung 8.19). Im aktivierten Bereich liegt das untergrundkorrigierte Adenin-

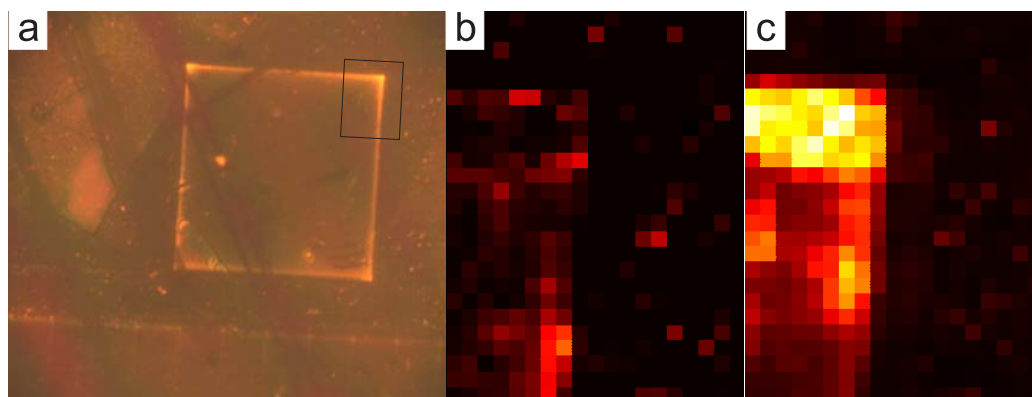


Abbildung 8.18: a) Auflichtmikroskopaufnahme eines Ti:Sa-laseraktivierten Silicat-Titanatfilms, dotiert mit 20 mol% Gold (Ausschnitt direkt vergleichbar mit LSM- und REM-Aufnahmen in Abbildung 8.16). b) Zweidimensionaler Ramanscan des in a) mit einem schwarzen Rechteck markierten Bereiches, auf dem sich ein Tropfen einer wässrigen Lösung mit $6 \cdot 10^{-5}$ M Adenin und 10 M Methanol befand. Die Auflösung beträgt $(1,6 \mu\text{m})^2/\text{Pixel}$. Dargestellt ist das Verhältnis des Adenin-Ramansignals bei 740 cm^{-1} zum Untergrund. c) Scan aufgenommen wie in b), dargestellt ist hier jedoch der gesamte integrierte Untergrund des Ramanspektrums.

Methanol-Signalverhältnis zwischen 1:1 und 2:1. Unter der Annahme, dass das Raman-Signal aller Adeninmoleküle, die sich im Fokusvolumen im Abstand von maximal 50 nm von der Filmoberfläche befinden, durch SERS verstärkt werden, beträgt das Verhältnis der detektierten Methanol- (gemessen im gesamten Fokusvolumen) und Adeninmoleküle $2 \cdot 10^6$. Weil das Signalverhältnis der beiden Verbindungen mindestens bei 1:1 lag, sollte der Verstärkungsfaktor bei ähnlichen Ramanquerschnitten ebenfalls $2 \cdot 10^6$ betragen. Aufgrund des wahrscheinlich zu hohen abgeschätzten Volumens, in dem die Adeninmoleküle eine SERS-Verstärkung erfahren, und weil das Adenin-Methanol-Signalverhältnis teilweise doppelt so groß war als für die Berechnung angenommen, kann als Verstärkungsfaktor ein Bereich von 10^6 - 10^7 angegeben werden. Diese Abschätzung liegt im Bereich der für Goldkolloide in Ensemblesmessungen üblicherweise angegebenen Faktoren.^[89;98] Im Vergleich zu Goldinselfilmen ($6 \cdot 10^3$) oder Goldfilmen auf Al_2O_3 -Nanopartikeln ($3 \cdot 10^4$) ist die Verstärkung jedoch deutlich größer.^[252] Ein weiterer Vorteil der laseraktivierten Glasfilme ist zudem, dass diese nach Abwaschen der Adeninslösung mehrmals für SERS-Experimente verwendet werden konnten, ohne dass eine signifikante Verringerung des Adenin-Ramansignals festgestellt wurde.

In Abbildung 8.18c ist die gesamte Untergrundintensität als Funktion

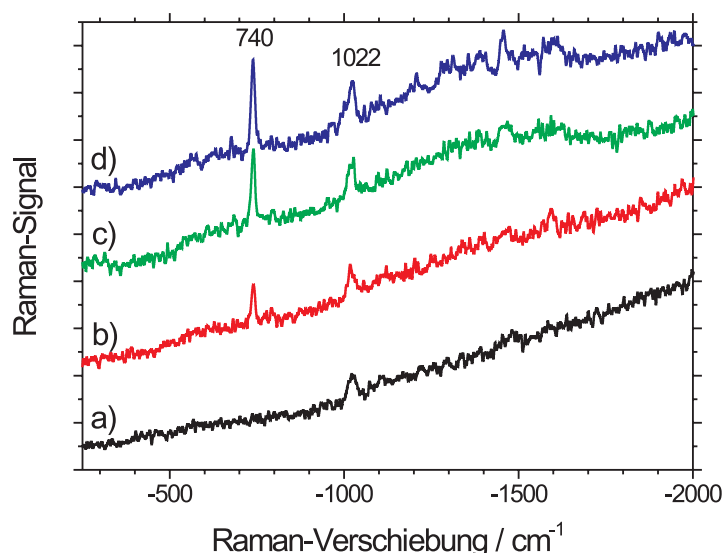


Abbildung 8.19: Ramanspektren eines Ti:Sa-laseraktivierten Silicat-Titanatfilms, dotiert mit 20 mol% Gold, auf dem sich ein Tropfen einer wässrigen Lösung mit $6 \cdot 10^{-5}$ M Adenin und 10 M Methanol befand. a) wurde aufgenommen in einem nicht aktivierten Bereich, b)-d) in einem aktivierten Bereich.

der Ortskoordinaten dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass insbesondere an den Rändern der aktivierten Fläche ein intensives und breites Untergrundsignal auftritt, welches die SERS-Messung erschwert. Deshalb wurden die in Abbildung 8.19 gezeigten SERS-Spektren in Regionen aufgezeichnet, die weiter vom Rand entfernt waren. Eine Erklärung für diesen Untergrund könnte eine durch Goldnanopartikel verstärkte Lumineszenz oder Ramanstreuung von Verunreinigungen oder auch des in nicht aktivierten Bereichen vorhandenen Gold(III)-chlorids sein. Alternativ könnten aber auch die Goldpartikel selbst zur Lumineszenz angeregt werden. Dieses Phänomen sollte in der Zukunft noch weiter untersucht werden.

8.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde dargestellt, wie Goldnanopartikel in ca. 350 nm dünnen Silicat-Titanatfilmen durch eine Kombination der Sol-Gel- und Spin-

Coating-Technik und anschließendem Tempern bei 300°C hergestellt werden können. Alternativ ist es auch möglich, ungetemperte Schichten durch NIR-Ti:Sa-Laserstrahlung zu aktivieren und auf diese Art konfokal Nanopartikel mit einem Laserrastermikroskop zu erzeugen. Die Partikelgröße variiert zwischen 5 und 100 nm und kann durch die Goldkonzentration in der Schicht gesteuert werden. Während sich bei niedrigeren Konzentrationen von bis zu 10 mol% überwiegend kleinere und kugelförmige Cluster in einer relativ engen Größenverteilung bilden, führen höhere Konzentrationen zum Wachstum großer nichtkugelförmiger Teilchen.

Werden die eingebetteten Nanopartikel durch NIR-Ti:Sa-Laserstrahlung angeregt, wird eine weiße PL beobachtet, die nahezu den gesamten sichtbaren Spektralbereich abdeckt. Der Zusammenhang zwischen der PL-Intensität und der Laserleistung lässt auf einen dreiphotonisch induzierten Lumineszenzprozess schließen. Dieses wird bestätigt durch die Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsintensität sowie der Detektion von Lumineszenzphotonen mit einer größeren Energie als die der zweiten Harmonischen der Laserfundamentalen. Interpretiert werden kann dieses nichtlineare Phänomen in Form einer multiphotonisch induzierten Interbandanregung von Elektronen aus dem 5d-Band in das 6sp-Leitungsband des Goldes und einer anschließenden Rekombination des angeregten Elektrons mit dem Lochzentrum unter Emission eines Photons.

Die Proben sind photostabil, lassen sich nicht durch Kontakt mit Lösungsmitteln wie Wasser, Ethanol und Aceton beschädigen und können bei Raumtemperatur für lange Zeit gelagert werden, ohne dass eine Veränderung der optischen Eigenschaften beobachtet wird.

Elektronenmikroskopieaufnahmen haben zudem gezeigt, dass die Goldpartikel nicht nur in die Glasmatrix eingebettet sind, sondern sich auch auf der Oberfläche der Schichten befinden. In weiterführenden Experimenten konnte bewiesen werden, dass die Partikel SERS-Aktivität gegenüber der Nukleinbase Adenin zeigen. Anhand dieses Beispiels konnte die Zugänglichkeit der oberflächennahen Goldpartikel gegenüber bioorganischen Molekülen demonstriert werden. Damit sollten diese Schichten ein bedeutsames Potential für die Verwendung als Biosensor basierend auf dem SERS-Effekt und/oder der multiphotonisch anregbaren Photolumineszenz aufweisen. Insbesondere die Anregung im NIR lässt die Goldpartikel als leistungsfähige Alternative zu herkömmlichen organischen und anorganischen Lumineszenzmarkern für Imaging-Anwendungen erscheinen, weil biologische Matrices in diesem Spektralbereich transparent sind. Zudem sind Goldpartikel im Gegensatz zu Cd-basierten Quantenpunkten nicht toxisch und können beispielsweise sehr leicht durch Thiolatgruppen mit biologischen Molekülen (z.B. Aminosäuren) verknüpft werden. So konnte z.B. jüngst gezeigt werden, dass mit

Hilfe des SERS-Effekts pH-Werte aufgrund des pH-Wert-abhängigen Raman-signals der mit einem Goldpartikel verknüpften 4-Mercaptobenzoessäure in lebenden Zellen bestimmt werden können.^[253] Die Strukturierung der Silicat-Titanatfilme im Nanometerbereich könnte demnach die Möglichkeit bieten, solche Messungen orts- und zeitaufgelöst (z.B. während einer Reaktion) auf einem Biochip mit einem Konfokal-Ramanmikroskop durchzuführen.

Durch die konfokale Strukturierung und das zerstörungsfreie Auslesen der Lumineszenz mit ein- und demselben Konfokalmikroskop könnten sich die Gold-haltigen Schichten zur Herstellung von Datenspeichern mit einer sehr hohen Speicherdichte eignen. Bisher wurde gezeigt, dass Strukturen mit einer Auflösung von ca. 200 nm erzeugt werden können. Durch Mehrfachbeschichtung sollte prinzipiell auch die Speicherung in der dritten Dimension und somit eine noch höhere Speicherdichte möglich sein.

Literaturverzeichnis

- [1] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Annalen der Physik* 3 (1908), S. 377–445.
- [2] THOMPSON, R.C.: *A Dictionary of Assyrian Chemistry and Geology*. Oxford : Clarendon Press, 1936.
- [3] KUNCKEL, J.: *Ars Vitrarya experimentalis oder Vollkommene Glasmacher-Kunst*. Leipzig, 1679.
- [4] SPIEGL, W.: Johan Kunckel und die Erfindung des Goldrubins. In: *Weltkunst* 19 (1988), S. 2819–2821.
- [5] EDWARDS, P.P. ; THOMAS, J.M.: Fein verteiltes Gold-Faradays Beitrag zu den heutigen Nanowissenschaften. In: *Angewandte Chemie* 119 (2007), S. 5576–5582.
- [6] FARADAY, M.: Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147 (1857), S. 145–181.
- [7] GRAHAM, T.: Liquid diffusion applied to analysis. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 151 (1861), S. 183–224.
- [8] TURKEVICH, J. ; STEVENSON, P.C. ; HILLIER, J.: A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. In: *Discussions of the Faraday Society* 11 (1951), S. 55–62.
- [9] THOMAS, J.M.: Colloidal Metals: Past, Present and Future. In: *Pure & Applied Chemistry* 60 (1988), S. 1517–1528.
- [10] MAXWELL-GARNETT, J.C.: Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 203 (1904), S. 385–420.
- [11] LORENZ, L.: Über die Refraktionskonstante. In: *Annalen der Physik und Chemie (Wiedemanns Annalen)* 11 (1880), S. 70–103.
- [12] KIRCHNER, F. ; ZSIGMONDY, R.: Über die Ursachen der Farbenänderungen von Gold-Gelatinepräparaten. In: *Annalen der Physik* 320 (1904), S. 573–595.
- [13] GANS, R.: Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. In: *Annalen der Physik* 342 (1912), S. 881–900.
- [14] KREIBIG, U. ; ZACHARIAS, P.: Surface Plasma Resonances in Small Spherical Silver and Gold Particles. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 231 (1970), S. 128–143.
- [15] GENZEL, L. ; MARTIN, T.P. ; KREIBIG, U.: Dielectric Function and Plasma Resonances of Small Metal Particles. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 21 (1975), S. 339–346.
- [16] KREIBIG, U. ; SCHMITZ, B. ; BREUER, H.D.: Separation of Plasmon-Polariton Modes of Small Metal Particles. In: *Physical Review B* 36 (1987), S. 5027–5030.
- [17] KREIBIG, U. ; VOLLMER, M.: *Optical Properties of Metal Clusters*. 1. Berlin : Springer, 1995.

LITERATURVERZEICHNIS

- [18] NIE, S. ; EMORY, S.R.: Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. In: *Science* 275 (1997), S. 1102–1106.
- [19] KNEIPP, K. ; WANG, Y. ; KNEIPP, H. ; PERELMAN, L.T. ; ITZKAN, I. ; DASARI, R.R. ; FELD, M.S.: Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). In: *Physical Review Letters* 78 (1997), S. 1667–1670.
- [20] KNEIPP, K. ; KNEIPP, H. ; KNEIPP, J.: Surface-Enhanced Raman Scattering in Local Optical Fields of Silver and Gold Nanoaggregates - From Single-Molecule Raman Spectroscopy to Ultrasensitive Probing in Live Cells. In: *Accounts of Chemical Research* 39 (2006), S. 443–450.
- [21] ANGER, P. ; BHARADWAJ, P. ; NOVOTNY, L.: Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), S. 113002.
- [22] KÜHN, S. ; HÅKANSON, H. ; ROGOBETE, L. ; SANDOGHDAR, V.: Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna. In: *Physical Review Letters* 97 (2006), S. 017402.
- [23] HARUTA, M. ; KOBAYASHI, T. ; SANO, H. ; YAMADA, N.: Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. In: *Chemistry Letters* (1987), S. 405–408.
- [24] BOND, G.C. ; THOMPSON, D.T.: Gold-Catalysed Oxidation of Carbon Monoxide. In: *Gold Bulletin* 33 (2000), S. 41–51.
- [25] YOON, B. ; HÄKKINEN, H. ; LANDMAN, U. ; WÖRZ, A.S. ; ANTONIETTI, J.-M. ; ABBET, S. ; JUDAI, K. ; HEIZ, U.: Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au₈ Clusters on MgO. In: *Science* 307 (2005), S. 403–407.
- [26] MOORADIAN, A.: Photoluminescence of Metals. In: *Physical Review Letters* 22 (1969), S. 185–187.
- [27] WILCOXON, J.P. ; MARTIN, J.E. ; PARSAPOUR, F. ; WIEDENMAN, B. ; KELLEY, D.F.: Photoluminescence from Nanosize Gold Clusters. In: *The Journal of Chemical Physics* 108 (1998), S. 9137–9143.
- [28] MOHAMED, M.B. ; VOLKOV, V. ; LINK, S. ; EL-SAYED, M.A.: The 'Lightning' Gold Nanorods: Fluorescence Enhancement of Over a Million compared to the Gold Metal. In: *Chemical Physics Letters* 317 (2000), S. 517–523.
- [29] BEVERSLUIS, M.R. ; BOUHELIER, A. ; NOVOTNY, L.: Continuum Generation from Single Gold Nanostructures through Near-Field Mediated Intraband Transitions. In: *Physical Review B* 68 (2003), S. 115433.
- [30] FARRER, R.A. ; BUTTERFIELD, F.L. ; V.W., Chen ; FOURKAS, J.T.: Highly Efficient Multiphoton-Absorption-Induced Luminescence from Gold Nanoparticles. In: *Nano Letters* 5 (2005), S. 1139–1142.
- [31] PEYSER, L.A. ; VINSON, A.E. ; BARTKO, A.P. ; DICKSON, R.M.: Photoactivated Fluorescence from Individual Silver Nanoclusters. In: *Science* 291 (2001), S. 103–106.
- [32] KLOTZBÜCHER, W.E. ; OZIN, G.A.: Optical spectra of hafnium, tungsten, rhenium and ruthenium atoms and other heavy transition-metal atoms and small clusters (Zr_{1,2}, Pd_{1,2}, Au_{1,2,3}) in noble-gas matrixes. In: *Inorganic Chemistry* 19 (1980), S. 3767–3776.
- [33] FEDRIGO, S. ; HARBICH, W. ; BUTTET, J.: Optical response of Ag₂, Ag₃, Au₂, and Au₃ in argon matrices. In: *The Journal of Chemical Physics* 99 (1993), S. 5712–5717.
- [34] KONIG, L. ; RABIN, I. ; SCHULZE, W. ; ERTL, G.: Chemiluminescence in the Agglomeration of Metal Clusters. In: *Science* 274 (1996), S. 1353–1355.
- [35] DE HEER, W.A.: The Physics of Simple Metal Clusters: Experimental Aspects and Simple Models. In: *Reviews of Modern Physics* 65 (1993), S. 611–676.

LITERATURVERZEICHNIS

- [36] BOYEN, H.-G. ; KÄSTLE, G. ; WEIGL, F. ; KOSLOWSKI, B. ; DIETRICH, C. ; ZIEMANN, P. ; SPATZ, J.P. ; RIETHMÜLLER, S. ; HARTMANN, C. ; MÖLLER, M. ; SCHMID, G. ; GARNIER, M.G. ; OELHAFEN, P.: Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters. In: *Science* 297 (2002), S. 1533–1536.
- [37] ZHENG, J. ; DICKSON, R.M.: Individual Water-Soluble Dendrimer-Encapsulated Silver Nanodot Fluorescence. In: *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002), S. 13982–13983.
- [38] ZHENG, J. ; PETTY, J.T. ; DICKSON, R.M.: High Quantum Yield Blue Emission from Water-Soluble Aug Nanodots. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), S. 7780–7781.
- [39] ZHENG, J. ; ZHANG, C. ; DICKSON, R.M.: Highly Fluorescent, Water-Soluble, Size-Tunable Gold Quantum Dots. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), S. 077402.
- [40] LINK, S. ; BEEBY, A. ; FITZGERALD, S. ; EL-SAYED, M.A. ; SCHAAFF, T.G. ; WHETTEN, R.L.: Visible to Infrared Luminescence from a 28-Atom Cluster. In: *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), S. 3410–3415.
- [41] NEGISHI, Y. ; NOBUSADA, K. ; TSUKUDA, T.: Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Nanocrystal. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), S. 5261–5270.
- [42] LEE, W.I. ; BAE, Y. ; BARD, A.J.: Strong Blue Photoluminescence and ECL from OH-Terminated PAMAM Dendrimers in the Absence of Gold Nanoparticles. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 8358–8359.
- [43] WANG, D. ; IMAE, T.: Fluorescence Emission from Dendrimers and Its pH Dependence. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 13204–13205.
- [44] ZHENG, J. ; NICOVICH, P.R. ; DICKSON, R.M.: Highly Fluorescent Noble Metal Quantum Dots. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 58 (2007), S. 409–431.
- [45] PACCHIONI, G. ; SKUJA, L. ; GRISCOM, D.L.: *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Erice, Italy, April 8-20, 2000 (NATO Science Series II: Mathematics, Physics & Chemistry)*. Dordrecht : Springer Nederland, 2000.
- [46] ZACHARIASEN, W.H.: The Atomic Arrangement in Glass. In: *Journal of the American Chemical Society* 54 (1932), S. 3841–3851.
- [47] HOLLEMAN, A.F. ; WIBERG, E. ; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Berlin : Walter de Gruyter, 1995.
- [48] ANDERSON, P.W.: Absence of diffusion in certain random lattices. In: *Physical Review* 109 (1958), S. 1492–1503.
- [49] MOTT, N.F. ; DAVIS, E.A.: *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford, 1971.
- [50] TRUKHIN, A.N.: Localized states in wide-gap glasses. Comparison with relevant crystals. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 189 (1995), S. 1–15.
- [51] KREIBIG, U.: Small silver particles in photosensitive glass: Their nucleation and growth. In: *Applied Physics* 10 (1976), S. 255–264.
- [52] WATANABE, Y. ; NAMIKAWA, G. ; ONUKI, T. ; NISHIO, K. ; TSUCHIYA, T.: Photosensitivity in phosphate glass doped with Ag⁺ upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses. In: *Applied Physics Letters* (2001), S. 2125–2127.
- [53] CHEN, S. ; AKAI, T. ; KADONO, K. ; YAZAWA, T.: Reversible control of silver nanoparticle generation and dissolution in soda-lime silicate glass through x-ray irradiation and heat treatment. In: *Applied Physics Letters* (2001), S. 3687–3689.

LITERATURVERZEICHNIS

- [54] WAGNER, F. E. ; HASLBECK, S. ; STIEVANO, L. ; CALOGERO, S. ; PANKHURST, Q. A. ; MARTINEK, K.-P.: Before striking gold in gold-ruby glass. In: *Nature* 407 (2000), S. 691–692.
- [55] MAURER, R. D.: Nucleation and Growth in a Photosensitive Glass. In: *Journal of Applied Physics* 29 (1958), S. 1–8.
- [56] WEYL, W.A.: *Coloured Glasses*. Sheffield : Society of Glass Technology, 1951.
- [57] WEYL, W.A.: Metals in the atomic state in glasses. In: *The Journal of Physical Chemistry* 57 (1953), S. 753–757.
- [58] RAO, P. ; DOREMUS, R.: Kinetics of growth of nanosized gold clusters in glass. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 203 (1996), S. 202–205.
- [59] FUTATO, R.J. ; DOREMUS, R.H.: Nucleation in Photosensitive Gold Ruby Glass. In: *Journal of the American Ceramical Society* 63 (1980), S. 157–160.
- [60] KOLDITZ, L. ; SCHMIDT, H. ; WOLF, M. ; STÖSSER, R.: ESR-Untersuchungen an bestrahlten Phosphatgläsern. In: *Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie* 405 (1974), S. 286–298.
- [61] HOFMEISTER, H. ; THIEL, S. ; DUBIEL, M. ; SCHURIG, E.: Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation. In: *Applied Physics Letters* 70 (1997), S. 1694–1696.
- [62] VALENTIN, E. ; BERNAS, H. ; RICOLLEAU, C. ; CREUZET, F.: Ion beam "photography": Decoupling nucleation and growth of metal clusters in glass. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), S. 99–102.
- [63] QIU, J.R. ; JIANG, X.W. ; ZHU, C.S. ; SHIRAI, M. ; SI, J. ; JIANG, N. ; HIRAO, K.: Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials. In: *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004), S. 2230–2234.
- [64] QIU, J. ; SHIRAI, M. ; NAKAYA, T. ; SI, J. ; JIANG, X. ; ZHU, C. ; HIRAO, K.: Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), S. 3040–3042.
- [65] QU, S. ; QIU, J. ; ZHAO, C. ; JIANG, X. ; ZENG, H. ; ZHU, C. ; HIRAO, K.: Metal nanoparticle precipitation in periodic arrays in Au₂O-doped glass by two interfered femtosecond laser pulses. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), S. 2046–2048.
- [66] QU, S.L. ; ZENG, H.D. ; ZHAO, C.J. ; QIU, J.R. ; ZHU, C.S.: One-off holographic writing of double-microgratings in Ag₂O-doped glass by a single femtosecond laser pulse. In: *Chemical Physics Letters* 384 (2004), S. 382–385.
- [67] FUKUMI, K. ; CHAYAHARA, A. ; KADONO, K. ; SAKAGUCHI, T. ; HORINO, Y. ; MIYA, M. ; FUJII, K. ; HAYAKAWA, J. ; SATOU, M.: Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties. In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), S. 3075–3080.
- [68] DUBIEL, M. ; HOFMEISTER, H. ; TAN, G.L. ; SCHICKE, K.D. ; WENDLER, E.: Silver diffusion and precipitation of nanoparticles in glass by ion implantation. In: *European Physical Journal D* 24 (2003), S. 361–364.
- [69] BERG, K.-J. ; BERGER, A. ; HOFMEISTER, H.: Small silver particles in glass surface layers produced by sodium-silver ion exchange - their concentration and size depth profile. In: *Zeitschrift für Physik D Atoms Molecules Clusters* 20 (1991), S. 309–311.
- [70] ABRAHAM, F.F.: *Homogeneous Nucleation Theory*. New York : Academic Press, 1974.
- [71] GUTZOW, I. ; SCHMELZER, J.: *The Vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*. Berlin : Springer, 1998.
- [72] SCHMIDT, H.K.: Anorganische Synthesemethoden - Das Sol-Gel-Verfahren. In: *Chemie in unserer Zeit* 35 (2001), S. 176–184.

LITERATURVERZEICHNIS

- [73] HOFFMANN, F. ; CORNELIUS, M. ; MORELL, J. ; FRÖBA, M.: Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. In: *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006), S. 3216–3251.
- [74] MEDDA, S.K. ; DE, S. ; DE, G.: Synthesis of Au nanoparticle doped SiO₂-TiO₂ films: tuning of Au surface plasmon band position through controlling the refractive index. In: *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005), S. 3278–3284.
- [75] YANAGI, H. ; MASHIKO, S. ; NAGAHARA, L.A. ; TOKUMOTO, H.: Photoresponsive formation of gold particles in silica/titania sol-gel films. In: *Chemistry of Materials* 10 (1998), S. 1258–1264.
- [76] FAN, H. ; YANG, K. ; BOYE, D. M. ; SIGMON, T. ; MALLOY, K. J. ; XU, H. ; LÓPEZ, G. P. ; BRINKER, C. J.: Self-Assembly of Ordered, Robust, Three-Dimensional Gold Nanocrystal/Silica Arrays. In: *Science* 304 (2004), S. 567–571.
- [77] BRUST, M. ; WALKER, M. ; BETHELL, D. ; SCHIFFRIN, D.J. ; WHYMAN, R.: Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system. In: *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1994), S. 801–802.
- [78] DRUDE, P.K.L.: Zur Elektronentheorie der Metalle. In: *Annalen der Physik* 306 (1900), S. 566–613.
- [79] DRUDE, P.K.L.: Zur Ionentheorie der Metalle. In: *Physikalische Zeitschrift* 1 (1900), S. 161–165.
- [80] SOMMERFELD, A. ; BETHE, H.: *Elektronentheorie der Metalle*. Heidelberg : Springer, 1933.
- [81] TONKS, L.: Plasma-Electron Resonance, Plasma Resonance and Plasma Shape. In: *Physical Reviews* 38 (1931), S. 1219–1223.
- [82] BOHREN, C.F. ; HUFFMAN, D.R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York : Wiley, 1983.
- [83] DAVID, E.: Deutung der Anomalien der optischen Konstanten dünner Metallschichten. In: *Zeitschrift für Physik* 114 (1939), S. 389–406.
- [84] EULER, J.: Ultraoptische Eigenschaften von Metallen und mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen. In: *Zeitschrift für Physik* 137 (1954), S. 318–332.
- [85] KREIBIG, U. ; VON FRAGSTEIN, C.: Limitation of Mean Free Path in Small Silver Particles. In: *Zeitschrift für Physik* 224 (1969), S. 307–323.
- [86] HABERLAND, H.: *Clusters of Atoms and Molecules I. Theory, Experiment and Clusters of Atoms* . Berlin : Springer, 1994.
- [87] MAUE, A.-W.: Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle. In: *Zeitschrift für Physik* 94 (1935), S. 717–741.
- [88] LANG, N. D. ; KOHN, W.: Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy. In: *Physical Review B* 1 (1970), S. 4555–4568.
- [89] KNEIPP, K. ; KNEIPP, H. ; ITZKAN, I. ; DASARI, R.R. ; FELD, M.S.: Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. In: *Chemical Reviews* 99 (1999), S. 2957 – 2976.
- [90] GOVOROV, A.O. ; BRYANT, G.W. ; ZHANG, W. ; SKEINI, T. ; LEE, J. ; KOTOV, N.A. ; SLOCIK, J.M. ; NAIK, R.R.: Exciton-Plasmon Interaction and Hybrid Excitons in Semiconductor-Metal Nanoparticle Assemblies. In: *Nano Letters* 6 (2006), S. 984–994.
- [91] BITEEN, J.S. ; PACIFICI, D. ; LEWIS, N.S. ; ATWATER, H.A.: Enhanced Radiative Emission Rate and Quantum Efficiency in Coupled Silicon Nanocrystal-Nanostructured Gold Emitters. In: *Nano Letters* 5 (2005), S. 1768–1773.
- [92] LAKOWICZ, J.R.: Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission. In: *Analytical Biochemistry* 337 (2005), S. 171–194.

LITERATURVERZEICHNIS

- [93] CHEN, C.J. ; OSGOOD, R.M.: Direct Observation of the Local-Field-Enhanced Surface Photochemical Reactions. In: *Physical Review Letters* 50 (1983), S. 1705–1708.
- [94] COLLIER, C.P. ; SAYKALLY, R.J. ; SHIANG, J.J. ; HENRICHS, S.E. ; HEATH, J.R.: Reversible Tuning of Silver Quantum Dot Monolayers Through the Metal-Insulator Transition. In: *Science* 277 (1997), S. 1978–1981.
- [95] QUINTEN, M. ; KREIBIG, U.: Optical properties of aggregates of small metal particles. In: *Surface Science* 172 (1986), S. 557–577.
- [96] GREINER, W.: *Klassische Elektrodynamik*. 6. Frankfurt : Verlag Harri Deutsch, 2002.
- [97] MESSINGER, B.J. ; VON RABEN, K.U. ; CHANG, R.K. ; BARBER, P.W.: Local fields at the surface of noble-metal microspheres. In: *Physical Review B* 24 (1981), S. 649–657.
- [98] SCHATZ, G.C. ; YOUNG, M.A. ; VAN DUYN, R.P.: Electromagnetic Mechanism of SERS. In: *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications, Topics in Applied Physics* 103 (2006), S. 19–45.
- [99] FLEISCHMANN, M. ; HENDRA, P.J. ; MCQUILLAN, A.J.: Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. In: *Chemical Physics Letters* 26 (1974), S. 163–166.
- [100] JEANMAIRE, D.L. ; VAN DUYN, R.P.: Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 84 (1977), S. 1–20.
- [101] HAO, E. ; SCHATZ, G.C.: Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. In: *The Journal of Chemical Physics* 120 (2004), S. 357–366.
- [102] ZOU, S. ; SCHATZ, G.C.: Silver nanoparticle array structures that produce giant enhancements in electromagnetic fields. In: *Chemical Physics Letters* 403 (2005), S. 62–67.
- [103] APELL, P. ; MONREAL, R. ; LUNDQVIST, S.: Photoluminescence of noble metals. In: *Physica Scripta* 38 (1988), S. 174–179.
- [104] BANG, G. ; LOCHHAAS, H. ; PAGNIA, H.: *Festkörperphysik*. Diesterweg Salle Sauerländer, 1981.
- [105] ROAF, D.J.: The Fermi Surfaces of Copper, Silver and Gold II. Calculation of the Fermi Surfaces. In: *Royal Society of London Philosophical Transactions Series A* 255 (1962), S. 135–152.
- [106] KUBO, R.: Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 17 (1962), S. 975–986.
- [107] VARNAVSKI, O.P. ; MOHAMED, M.B. ; EL-SAYED, M.A. ; GOODSON III, T.: Relative Enhancement of Ultrafast Emission in Gold Nanorods. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), S. 3101–3104.
- [108] EUSTIS, S. ; EL-SAYED, M.: Aspect Ratio Dependence of the Enhanced Fluorescence Intensity of Gold Nanorods: Experimental and Simulation Study. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 16350–16356.
- [109] MITCHELL, S.A. ; FARRELL, J. ; KENNEY-WALLACE, G.A. ; OZIN, G.A.: Optical emission and absorption studies of silver atoms in rare gas matrixes at 12 K; silver atom cryophotoaggregation. In: *Journal of the American Chemical Society* 102 (1980), S. 7702–7709.
- [110] MARKUS, R. ; MOUTARD, P. ; CHERGUI, M. ; SCHWENTNER, N.: Spectroscopy and photochemistry of gold aggregates in rare gas matrixes. In: *Journal of Luminescence* 40-41 (1988), S. 260–261.
- [111] RABIN, I. ; SCHULZE, W. ; ERTL, G. ; FÉLIX, C. ; SIEBER, C. ; HARBICH, W. ; BUTTET, J.: Absorption and fluorescence spectra of Ar-matrix-isolated Ag₃ clusters. In: *Chemical Physics Letters* 320 (2000), S. 59–64.

LITERATURVERZEICHNIS

- [112] FÉLIX, C. ; SIEBER, C. ; HARBICH, W. ; BUTTET, J. ; RABIN, I. ; SCHULZE, W. ; ERTL, G.: Fluorescence and excitation spectra of Ag₄ in an argon matrix. In: *Chemical Physics Letters* 313 (1999), S. 105–109.
- [113] FÉLIX, C. ; SIEBER, C. ; HARBICH, W. ; BUTTET, J. ; RABIN, I. ; SCHULZE, W. ; ERTL, G.: Ags Fluorescence in Argon. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), S. 2992–2995.
- [114] HARBICH, W. ; FEDRIGO, S. ; BUTTET, J.: The optical absorption spectra of small silver cluster (n=8-39) embedded in rare gas matrices. In: *Zeitschrift für Physik D Atoms Molecules Clusters* 26 (1993), S. 138–140.
- [115] BIGIONI, T. P. ; WHETTEN, R. L. ; DAG, Ö.: Near-Infrared Luminescence from Small Gold Nanocrystals. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000.), S. 6983–6986.
- [116] LINK, S. ; EL-SAYED, M.A. ; SCHAAFF, T.G. ; WHETTEN, R.L.: Transition from nanoparticle to molecular behavior: a femtosecond transient absorption study of a size-selected 28 atom gold cluster. In: *Chemical Physics Letters* 356 (2002), S. 240–246.
- [117] NEGISHI, Y. ; TAKASUGI, Y. ; SATO, S. ; YAO, H. ; KIMURA, K. ; TSUKUDA, T.: Magic-Numbered Au_n Clusters Protected by Glutathione Monolayers (n = 18, 21, 25, 28, 32, 39): Isolation and Spectroscopic Characterization. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 6518–6519.
- [118] KNIGHT, W.D. ; CLEMENGER, K. ; HEER, W.A. de ; SAUNDERS, W.A. ; CHOU, M.Y. ; COHEN, M.L.: Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. In: *Physical Review Letters* 52 (1984.), S. 2141–2143.
- [119] TAYLOR, K.J. ; PETTIETTE-HALL, C.L. ; CHESNOVSKY, O. ; SMALLEY, R.E.: Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters. In: *The Journal of Chemical Physics* 96 (1992), S. 3319–3329.
- [120] HÄKKINEN, H. ; LANDMAN, U.: Gold clusters (Au_N, 2 ≤ N ≤ 10) and their anions. In: *Physical Review B* 62 (2000), S. R2287–R2290.
- [121] HÄKKINEN, H. ; MOSELER, M. ; LANDMAN, U.: Bonding in Cu, Ag, and Au Clusters: Relativistic Effects, Trends, and Surprises. In: *Physical Review Letters* 89 (2002), S. 033401.
- [122] PYYKKÖ, P.: Theoretische Chemie des Golds. In: *Angewandte Chemie* 116 (2004), S. 4512–4557.
- [123] COLLINGS, B.A. ; ATHANASSENAS, K. ; LACOMBE, D. ; RAYNER, D.M. ; HACKETT, P.A.: Optical absorption spectra of Au₇, Au₉, Au₁₁, and Au₁₃, and their cations: Gold clusters with 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13 s-electrons. In: *The Journal of Chemical Physics* 101 (1994), S. 3506–3513.
- [124] LI, J. ; LI, X. ; ZHAI, H.-J. ; WANG, L.-S.: Au₂₀: A Tetrahedral Cluster. In: *Science* 299 (2003), S. 864–867.
- [125] YOON, B. ; KOSKINEN, P. ; HUBER, B. ; KOSTKO, O. ; VON ISSENDORFF, B. ; HÄKKINEN, H. ; MOSELER, M. ; LANDMAN, U.: Size-Dependent Structural Evolution and Chemical Reactivity of Gold Clusters. In: *ChemPhysChem* 8 (2007), S. 157–161.
- [126] JADZINSKY, P.D. ; CALERO, G. ; ACKERSON, C.J. ; BUSHNELL, D.A. ; KORNBERG, R.D.: Structure of a Thiol Monolayer-Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Angstrom Resolution. In: *Science* 318 (2007), S. 430–433.
- [127] WANG, J. ; WANG, G. ; ZHAO, J.: Density-functional study of Au_n (n=2-20) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. In: *Physical Review B* 66 (2002), S. 035418.
- [128] BONAČIĆ-KOUTECKÝ, V. ; PITTLNER, J. ; BOIRON, M. ; FANTUCCI, P.: An accurate relativistic effective core potential for excited states of Ag atom: An application for studying the absorption spectra of Ag_n and Ag_n⁺ clusters. In: *The Journal of Chemical Physics* 110 (1999), S. 3876–3886.
- [129] BONAČIĆ-KOUTECKÝ, V. ; VEYRET, V. ; MITRIĆ, R.: Ab initio study of the absorption spectra of Ag_n (n=5-8) clusters. In: *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001), S. 10450–10460.

LITERATURVERZEICHNIS

- [130] ÖĞÜT, S. ; IDROBO, J.C. ; JELLINEK, J. ; WANG, J.: Structural, Electronic, and Optical Properties of Noble Metal Clusters from First Principles. In: *Journal of Cluster Science* 17 (2006), S. 609–626.
- [131] WANG, D. ; IMAE, T.: Fluorescence Emission from Dendrimers and Its pH Dependence. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 13204–13205.
- [132] JIN, R. ; EGUSA, S. ; SCHERER, N.F.: Thermally-Induced Formation of Atomic Au Clusters and Conversion into Nanocubes. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 9900–9901.
- [133] LEE, D. ; DONKERS, R.L. ; WANG, G. ; HARPER, A.S. ; MURRAY, R.W.: Electrochemistry and Optical Absorbance and Luminescence of Molecule-like Au₃₈ Nanoparticles. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 6193–6199.
- [134] CHEN, C.K. ; DE CASTRO, A.R.B. ; SHEN, Y.R.: Surface-Enhanced Second-Harmonic Generation. In: *Physical Review Letters* 46 (1981), S. 145–148.
- [135] BOYD, G.T. ; YU, Z.H. ; SHEN, Y.R.: Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. In: *Physical Review B* 33 (1986), S. 7923–7936.
- [136] DUAN, H. ; NIE, S.: Etching Colloidal Gold Nanocrystals with Hyperbranched and Multivalent Polymers: A New Route to Fluorescent and Water-Soluble Atomic Clusters. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), S. 2412–2413.
- [137] CONNOR, D.V. ; PHILIPPS, D.: *Time Correlated Single Photon Counting*. London : Academic Press, 1984.
- [138] BEECHEN, J.M. ; GRATTON, E. ; MANTULIN, O.M.: *Globals Unlimited, DOS ed.* Urbana, IL : Laboratory for Fluorescence Dynamics, University of Illinois at Urban-Champaign, 1988.
- [139] PÅLSSON, L.-O. ; MONKMAN, A.P.: Measurements of Solid-State Photoluminescence Quantum Yields of Films Using a Fluorimeter. In: *Advanced Materials* 14 (2002), S. 757–758.
- [140] PRIMAS, H. ; MÜLLER-HEROLD, U.: *Elementare Quantenchemie*. Stuttgart : B.G. Teubner, 1990.
- [141] WEIL, J.A. ; BOLTON, J.R. ; WERTZ, J.E.: *Electron Paramagnetic Resonance*. New York : Wiley, 1994.
- [142] WILLIAMS, D.B. ; CARTER, C.B.: *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. New York : Springer, 1996.
- [143] FULTZ, B. ; HOWE, J.M.: *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin : Springer, 2001.
- [144] KNOLL, M. ; RUSKA, E.: Das Elektronenmikroskop. In: *Zeitschrift für Physik* 78 (1932), S. 318–339.
- [145] FLEGLER, S.L. ; HECKMANN JR., J.W. ; KLOMPARENS, K.L.: *Elektronenmikroskopie: Grundlagen - Methoden - Anwendungen*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- [146] REIMER, L.: *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Berlin : Springer, 1998.
- [147] WINICK, H. ; DONIACH, S.: *Synchrotron Radiation Research*. New York : Plenum Press, 1980.
- [148] SKOOG, D.A. ; LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik*. Berlin : Springer, 1996.
- [149] VICTOREEN, J.A.: The Absorption of Incident Quanta by Atoms as Defined by the Mass Photoelectric Absorption Coefficient and the Mass Scattering Coefficient. In: *Journal of Applied Physics* 19 (1948), S. 855–860.
- [150] RIECK, G.D.: *Tables Relating to the Production, Wavelength and Intensities of X-Rays in: International Tables of X-Ray Crystallography*. Birmingham : Kynoch Press, 1962.

LITERATURVERZEICHNIS

- [151] STERN, E.A.: Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. In: *Physical Review B* 10 (1974), S. 3027–3037.
- [152] TEO, B.K. ; JOY, D.C.: *EXAFS-Spectroscopy. Techniques and Applications*. New York : Plenum Press, 1981.
- [153] FRICKE, H.: The K-Characteristic Absorption Frequencies for the Chemical Elements Magnesium to Chromium. In: *Physical Review* 16 (1920), S. 202–215.
- [154] KRONIG, R.D.L.: Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. In: *Zeitschrift für Physik* 70 (1931), S. 317–323.
- [155] REHR, J.J. ; ALBERS, R.C. ; NATOLI, C.R. ; STERN, E.A.: New high-energy approximation for x-ray-absorption near-edge structure. In: *Physical Review B* 34 (1986), S. 4350–4353.
- [156] LYTLE, F.: *Physics of Non-Crystalline Solids*. Amsterdam : North Holland, 1965.
- [157] BIANCONI, A.: Surface X-ray absorption spectroscopy: Surface EXAFS and surface XANES. In: *Applications of Surface Science* 6 (1980), S. 392–418.
- [158] KONINGSBERGER, D.C. ; PRINS, R.: *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. New York : John Wiley & Sons, 1988.
- [159] SAYERS, D.E. ; STERN, E.A. ; LYTLE, F.W.: New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray-Absorption Fine Structure. In: *Physical Review Letters* 27 (1971), S. 1204–1207.
- [160] GÖRNER, W. ; HENTSCHEL, M.P. ; MÜLLER, B.R. ; RIESEMEIER, H. ; KRUMREY, M. ; ULM, G. ; DIETE, W. ; KLEIN, U. ; FRAHM, R.: BAMline: the first hard X-ray beamline at BESSY II. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 467 (2001), S. 703–706.
- [161] RIESEMEIER, H. ; ECKER, K. ; GÖRNER, W. ; MÜLLER, B.R. ; RADTKE, M. ; KRUMREY, M.: Layout and first XRF applications of the BAMline at BESSY II. In: *X-Ray Spectrometry* 34 (2005), S. 160–163.
- [162] GLATTER, O. ; KRATKY, O.: *Small Angle X-ray Scattering*. London : Academic Press, 1982.
- [163] WEINBERG, D.L.: X-ray scattering measurements of long range thermal density fluctuations in liquids. In: *Physics Letters* 7 (1963), S. 324–325.
- [164] EICHELBAUM, M.: *Über das aktivierte Wachstum von Edelmetall-Clustern mit Synchrotron-Strahlung*. Humboldt-Universität zu Berlin : Diplomarbeit, 2005.
- [165] HERMAN, H.: *Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 17 Glass II*. New York : Academic Press, 1979.
- [166] BISHAY, A.: Radiation induced color centers in multicomponent glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 3 (1970), S. 54–114.
- [167] GRISCOM, D.L. ; MIZUGUCHI, M.: Determination of the visible range optical absorption spectrum of peroxy radicals in gamma-irradiated fused silica. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 239 (1998), S. 66–77.
- [168] ESPIAU DE LAMAESTRE, R. ; BÉA, H. ; BERNAS, H. ; BELLONI, J. ; MARIGNIER, J.L.: Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography. In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 205431.
- [169] BROWN, D.R. ; KEVAN, L.: Comparative Electron Spin Resonance and Optical Absorption Studies of Silver-Exchanged Sodium Y Zeolites: Silver Centers Formed on Dehydration, Oxidation, and Subsequent γ -Irradiation. In: *Journal of Physical Chemistry* 90 (1986), S. 1129–1133.

LITERATURVERZEICHNIS

- [170] JIANG, L. ; J., Sheng: Solarization of silver-doped soda-lime silicate glass containing X-ray induced color centers. In: *Journal of Materials Science* 39 (2005), S. 5177–5180.
- [171] KASAI, P.H. ; MCLEOD JR., D.: ESR Studies of Cu, Ag, and Au Atoms Isolated in Rare-Gas Matrices. In: *The Journal of Chemical Physics* 55 (1971), S. 1566–1575.
- [172] WESSEL, G. ; LEW, H.: Hyperfine Structures of Silver and Gold by the Atomic Beam Magnetic Resonance Method. In: *Physical Review* 92 (1953), S. 641–646.
- [173] YULIKOV, M. ; STERRER, M. ; HEYDE, M. ; RUST, H.-P. ; RISSE, T. ; FREUND, H.-J. ; PACCHIONI, G. ; SCAGNELLI, A.: Binding of Single Gold Atoms on Thin MgO(001) Films. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), S. 146804.
- [174] HÖHNE, M.: Electron Paramagnetic Resonance of Gold in Silicon. I. Single Atoms; Strong Nuclear Quadrupole Effect. In: *physica status solidi (b)* 99 (1980), S. 651–659.
- [175] HÖHNE, M.: Electron Paramagnetic Resonance of Gold in Silicon. II. Cluster Centres. In: *physica status solidi (b)* 109 (1982), S. 525–534.
- [176] ANDERSON, F.G.: An explanation for the missing EPR from the isolated substitutional gold impurity in silicon. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 3 (1991), S. 4421–4432.
- [177] HOFFMANN, K. ; VOLLMER, H. ; LABUSCH, R.: Magnetic moments of substitutional gold in silicon. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (1997), S. 4909–4915.
- [178] SON, N.T. ; GREGORKIEWICZ, T. ; AMMERLAAN, C.A.J.: Paramagnetic State of the Isolated Gold Impurity in Silicon. In: *Physical Review Letters* 69 (1992), S. 3185–3188.
- [179] SKUJA, L.: Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 239 (1998), S. 16–48.
- [180] SKUJA, L. ; TANIMURA, K. ; ITOH, N.: Correlation between the radiation-induced intrinsic 4.8 eV optical absorption and 1.9 eV photoluminescence bands in glassy SiO₂. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), S. 3518–3525.
- [181] WOLKIN, M. V. ; JORNE, J. ; FAUCHET, P. M. ; ALLAN, G. ; DELERUE, C.: Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 197–200.
- [182] GLINKA, Yu.D. ; ZYUBIN, A.S. ; MEBEL, A.M. ; LIN, S.H. ; HWANG, L.P. ; CHEN, Y.T.: Photoluminescence from mesoporous silica akin to that from nanoscale silicon: the nature of light-emitters. In: *Chemical Physics Letters* 358 (2002), S. 180–186.
- [183] ALLAN, G. ; DELERUE, C. ; LANNOO, M.: Nature of Luminescent Surface States of Semiconductor Nanocrystallites. In: *Physical Review Letters* 76 (1996), S. 2961–2964.
- [184] KANEMITSU, Yoshihiko: Luminescence properties of nanometer-sized Si crystallites: Core and surface states. In: *Physical Review B* 49 (1994), S. 16845–16848.
- [185] ANTONIETTI, J.-M. ; MICHALSKI, M. ; HEIZ, U. ; JONES, H. ; LIM, K.H. ; RÖSCH, N. ; DEL VITTO, A. ; PACCHIONI, G.: Optical Absorption Spectrum of Gold Atoms Deposited on SiO₂ from Cavity Ringdown Spectroscopy. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), S. 213402.
- [186] DEL VITTO, A. ; PACCHIONI, G. ; LIM, K.H. ; RÖSCH, N. ; ANTONIETTI, J.-M. ; MICHALSKI, M. ; HEIZ, U. ; JONES, H.: Gold Atoms and Dimers on Amorphous SiO₂: Calculation of Optical Properties and Cavity Ringdown Spectroscopy Measurements. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 19876–19884.
- [187] HARBICH, W. ; FEDRIGO, S. ; BUTTET, J. ; LINDSAY, M.: Deposition of mass selected gold clusters in solid krypton. In: *The Journal of Chemical Physics* 96 (1992), S. 8104–8108.

LITERATURVERZEICHNIS

- [188] HARBICH, W. ; SIEBER, C. ; MEIWES-BROER, K.-H. ; FÉLIX, C.: Electronic excitations induced by the impact of coinage metal ions and clusters on a rare gas matrix: Neutralization and luminescence. In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 104306.
- [189] BISHEA, G.A. ; MORSE, M.D.: Spectroscopic studies of jet-cooled AgAu and Au₂. In: *The Journal of Chemical Physics* 95 (1991), S. 5646–5659.
- [190] WANG, X. ; WAN, X. ; ZHOU, H. ; TAKAMI, S. ; M., Kubo ; MIYAMOTO, A.: Electronic structures and spectroscopic properties of dimers Cu₂, Ag₂, and Au₂ calculated by density functional theory. In: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 579 (2002), S. 221–227.
- [191] MELJERINK, A. ; VAN HECK, M.M.E. ; BLASSE, G.: Luminescence of Ag⁺ in Crystalline and Glassy SrB₄O₇. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 54 (1993), S. 901–906.
- [192] BELHAROUAK, I. ; WEILL, F. ; PARENT, C. ; LE FLEM, G. ; MOINE, B.: Silver particles in glasses of the 'Ag₂O-ZnO-P₂O₅' system. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 293-295 (2001), S. 649–656.
- [193] ZHAO, Q.-Z. ; QIU, J.-R. ; JIANG, X.-W. ; ZHAO, C.-J. ; ZHU, C.-S.: Controllable precipitation and dissolution of silver nanoparticles in ultrafast laser pulses irradiated Ag⁺-doped phosphate glass. In: *Optics Express* 12 (2004), S. 4035–4040.
- [194] PAJE, S.E. ; LLOPIS, J. ; VILLEGAS, M.A. ; FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M.: Photoluminescence of a silver-doped glass. In: *Applied Physics A* 63 (1996), S. 431–434.
- [195] SCHMIDBAUR, H.: The Auophilicity Phenomenon: A Decade of Experimental Findings, Theoretical Concepts and Emerging Applications. In: *Gold Bulletin* 33 (2000), S. 3–10.
- [196] RAWASHDEH-OMARY, M.A. ; OMARY, M.A. ; PATTERSON, H.H.: Oligomerization of Au(CN)₂[−] and Ag(CN)₂[−] Ions in Solution via Ground-State Auophilic and Argentophilic Bonding. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), S. 10371–10380.
- [197] RAWASHDEH-OMARY, M.A. ; OMARY, M.A. ; PATTERSON, H.H. ; FACKLER JR., J.P.: Excited-State Interactions for [Au(CN)₂[−]]_n and [Ag(CN)₂[−]]_n Oligomers in Solution. Formation of Luminescent Gold-Gold Bonded Excimers and Exciplexes. In: *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001), S. 11237–11247.
- [198] KANAN, S.M. ; TRIPP, C.P. ; AUSTIN, R.N. ; PATTERSON, H.H.: Photoluminescence and Raman Spectroscopy as Probes to Investigate Silver and Gold Dicyanide Clusters Doped in A-Zeolite and Their Photoassisted Degradation of Carbaryl. In: *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), S. 9441–9448.
- [199] BECKE, A.D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993), S. 5648–5652.
- [200] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R.G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Physical Review B* 37 (1988), S. 785–789.
- [201] FRISCH, M.J. ; ET AL.: *Gaussian03; PA Revision A.7*. Gaussian Inc., 2003.
- [202] HAY, P.J. ; WADT, W.R.: Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. In: *The Journal of Chemical Physics* 82 (1985), S. 299–310.
- [203] SCHICKE, K.-D.: *Untersuchungen zur Bildung von Silbernanopartikeln in Natronkalk-Silikatgläsern durch Ionenaustausch*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg : Dissertation, 2007.
- [204] SCHRITTENLACHER, W. ; ROTERMUND, H.H. ; SCHROEDER, W. ; KOLB, D.M.: The optical spectrum of matrix-isolated Ag₂. In: *Surface Science* 156 (1985), S. 777–784.
- [205] SIEBER, C. ; BUTTET, J. ; HARBICH, W. ; FÉLIX, C.: Isomer-specific spectroscopy of metal clusters trapped in a matrix: Ag₉. In: *Physical Review A* 70 (2004), S. 041201(R).

LITERATURVERZEICHNIS

- [206] LECOULTRE, S. ; RYDLO, A. ; FÉLIX, C.: Efficient trapping of silver cations in a rare gas matrix: Ag_3^+ in argon. In: *The Journal of Chemical Physics* 126 (2007), S. 204507.
- [207] MATTARELLI, M. ; MONTAGNA, M. ; VISHNUBHATLA, K. ; CHIASERA, A. ; FERRARI, M. ; RIGHINI, G.C.: Mechanisms of Ag to Er energy transfer in silicate glasses: A photoluminescence study. In: *Physical Review B* 75 (2007), S. 125102.
- [208] RAYNER, D.M. ; LIAN, L. ; FOURNIER, R. ; MITCHELL, S.A. ; HACKETT, P.A.: Thermal and Photo-desorption from a Molecular Surface: Ammonia on Ag_2 . In: *Physical Review Letters* 74 (1995), S. 2070–2073.
- [209] MERVIC, A. ; GUZZI, M. ; LUCCHINI, G. ; SPINOLO, G.: Luminescence of Neutron Irradiated Amorphous SiO_2 . The 1.9 and 2.2 eV Emission Bands. In: *physica status solidi (a)* 134 (1992), S. 547–556.
- [210] QIU, J. ; JIANG, X. ; ZHU, C. ; INOUE, H. ; SI, J. ; HIRAO, K.: Optical properties of structurally modified glasses doped with gold ions. In: *Optics Letters* 29 (2004), S. 370–372.
- [211] MANIKANDAN, D. ; MOHAN, S. ; NAIR, K.G.M.: Photoluminescence of embedded copper nanoclusters in soda-lime glass. In: *Materials Letters* 57 (2003), S. 1391–1394.
- [212] EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H. ; EHRT, D.: Electron spin resonance spectra of Eu^{2+} and Tb^{4+} ions in glasses. In: *Journal of Physics Condensed Matter* 11 (1999), S. 7627–7634.
- [213] TAKAHASHI, Y. ; KOLONIN, G.R. ; SHIRONOSOVA, G.P. ; KUPRIYANOVA, I.I. ; URUGA, T. ; SHIMIZU, H.: Determination of the $\text{Eu(II)}/\text{Eu(III)}$ ratios in minerals by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and its application to hydrothermal deposits. In: *Mineralogical Magazine* 69 (2005), S. 179–190.
- [214] DIAZ, A. ; KESZLER, D.A.: Eu^{2+} Luminescence in the Borates $\text{X}_2\text{Z}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Ba, Sr}$; $\text{Z} = \text{Mg, Ca}$). In: *Chemistry of Materials* 9 (1997), S. 2071–2077.
- [215] MUELLER-MACH, R. ; MUELLER, G. ; KRAMES, M.R. ; HÖPPE, H.A. ; STADLER, F. ; SCHNICK, W. ; JUESTEL, T. ; SCHMIDT, P.: Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode. In: *physica status solidi (a)* 202 (2005), S. 1727–1732.
- [216] BÜNZLI, J.-C. G. ; PIGUET, C.: Taking advantage of luminescent lanthanide ions. In: *Chemical Society Reviews* 34 (2005), S. 1048–1077.
- [217] AMOS, R.M. ; BARNES, W.L.: Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions close to a thin metal mirror. In: *Physical Review B* 55 (1997), S. 7249–7254.
- [218] BARNES, W.L.: Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density. In: *Journal of Modern Optics* 45 (1998), S. 661–699.
- [219] MALTA, O.L. ; SANTA-CRUZ, P.A. ; DE SÁ, G. F. ; AUZEL, F.: Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu^{3+} doped materials. In: *Journal of Luminescence* 33 (1985), S. 261–272.
- [220] HAYAKAWA, T. ; SELVAN, S.T. ; NOGAMI, M.: Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 1513–1515.
- [221] CHIASERA, A. ; FERRARI, M. ; MATTARELLI, M. ; MONTAGNA, M. ; PELLI, S. ; PORTALES, H. ; ZHENG, J. ; RIGHINI, G.C.: Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver-sodium exchange. In: *Optical Materials* 27 (2005), S. 1743–1747.
- [222] NARANJO, L.P. ; DE ARAÚJO, C.B. ; MALTA, O.L. ; CRUZ, P.A.S. ; KASSAB, L.R.P.: Enhancement of Pr^{3+} luminescence in PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 241914.
- [223] STROHHÖFER, C. ; POLMAN, A.: Silver as a sensitizer for erbium. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), S. 1414–1416.

LITERATURVERZEICHNIS

- [224] MARTUCCI, A. ; DE NUNTIS, M. ; RIBAUDO, A. ; GUGLIELMI, M. ; PADOVANI, S. ; ENRICHI, F. ; MATTEI, G. ; MAZZOLDI, P. ; SADA, C. ; TRAVE, E. ; BATTAGLIN, G. ; GONELLA, F. ; BORSELLA, E. ; FALCONIERI, M. ; PATRINI, M. ; FICK, J.: Silver-sensitized erbium-doped ion-exchanged sol gel waveguides. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 80 (2005), S. 557–563.
- [225] TRAVE, E. ; MATTEI, G. ; MAZZOLDI, P. ; PELLEGRINI, G. ; SCIAN, C. ; MAURIZIO, C. ; BATTAGLIN, G.: Sub-nanometric metallic Au clusters as efficient Er^{3+} sensitizers in silica. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 151121.
- [226] CARNALL, W.T. ; FIELDS, P.R. ; RAJNAK, K.: Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu^{3+} . In: *The Journal of Chemical Physics* 49 (1968), S. 4450–4455.
- [227] CARNALL, W.T. ; FIELDS, P.R. ; RAJNAK, K.: Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . In: *The Journal of Chemical Physics* 49 (1968), S. 4424–4442.
- [228] CARNALL, W.T. ; FIELDS, P.R. ; RAJNAK, K.: Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb^{3+} . In: *The Journal of Chemical Physics* 49 (1968), S. 4447–4449.
- [229] JÜSTEL, T. ; NIKOL, H. ; RONDA, C.: New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays. In: *Angewandte Chemie International Edition* 37 (1998), S. 3084–3103.
- [230] KIDO, J. ; OKAMOTO, Y.: Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. In: *Chemical Reviews* 102 (2002), S. 2357–2368.
- [231] KURIKI, K. ; KOIKE, Y.: Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes. In: *Chemical Reviews* 102 (2002), S. 2347–2356.
- [232] TÜNNERMANN, A. ; SCHREIBER, T. ; RÖSER, F. ; LIEM, A. ; HÖFER, S. ; ZELLMER, H. ; NOLTE, S. ; LIMPET, J.: The renaissance and bright future of fibre lasers. In: *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics* 38 (2005), S. 681–693.
- [233] BINNEMANS, K. ; GÖRLLER-WALRAND, C.: Lanthanide-Containing Liquid Crystals and Surfactants. In: *Chemical Reviews* 102 (2002), S. 2303–2346.
- [234] DEGEN, R. ; GRUETZNER, G. ; GOETTERT, J. ; LÖCHEL, B.: Micro Harmonic Drive gears made by direct-LIGA. In: *BESSY Highlights* (2002), S. 26–27.
- [235] VENUS, G.B. ; SEVIANA, A. ; SMIRNOV, V.I. ; GLEBOV, L.B.: High-brightness narrow-line laser diode source with volume Bragg-grating feedback. In: *High-Power Diode Laser Technology and Applications III; Proceedings of SPIE* 5711 (2005), S. 166–176.
- [236] ABDOLVAND, A. ; PODLIPENSKY, A. ; MATTHIAS, S. ; SYROWATKA, F. ; GÖSELE, U. ; SEIFERT, G. ; GRAENER, H.: Metallodielectric Two-Dimensional Photonic Structures Made by Electric-Field Microstructuring of Nanocomposite Glasses. In: *Advanced Materials* 17 (2005), S. 2983–2987.
- [237] ANDO, M. ; KADONO, K. ; HARUTA, M. ; SAKAGUCHI, T. ; MIYA, M.: Large third-order optical nonlinearities in transition-metal oxides. In: *Nature* 374 (1995), S. 625–627.
- [238] SASAI, J. ; HIRAO, K.: Relaxation behavior of nonlinear optical response in borate glasses containing gold nanoparticles. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), S. 4548–4553.
- [239] MENKE, Y. ; FERRARIS, M. ; CORBARI, C. ; FAGE-PEDERSEN, J.: New composite glass materials for non-linear optical applications. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 345&346 (2004), S. 366–371.
- [240] SANDHU, A.: The future of ultraviolet LEDs. In: *Nature Photonics Technology Focus* 1 (2007), S. 38.
- [241] JUSTIN THOMAS, K.R.: *JT Soft, GoCIE 1931 CIE Coordinates Plotting Utility*. 2004.
- [242] SÖNNICHSEN, C. ; FRANZL, T. ; WILK, T. ; VON PLESSEN, G. ; FELDMANN, J.: Plasmon resonances in large noble-metal clusters. In: *New Journal of Physics* 4 (2002), S. 93.

LITERATURVERZEICHNIS

- [243] KELLY, K.L. ; CORONADO, E. ; ZHAO, L.L. ; SCHATZ, G.C.: The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), S. 668–677.
- [244] DULKEITH, E. ; NIEDEREICHHOLZ, T. ; KLAR, T.A. ; FELDMANN, J. ; VON PLESSEN, G. ; GITTINS, D.I. ; MAYYA, K.S. ; CARUSO, F.: Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles. In: *Physical Review B* 70 (2004), S. 205424.
- [245] SCHUCK, P.J. ; FROMM, D.P. ; SUNDARAMURTHY, A. ; KINO, G.S. ; MOERNER, W.E.: Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), S. 017402.
- [246] VOISIN, C. ; CHRISTOFILOS, D. ; DEL FATTI, N. ; VALLÉE, F. ; PRÉVEL, B. ; COTTANCIN, E. ; LERMÉ, J. ; PELLARIN, M. ; BROYER, M.: Size-Dependent Electron-Electron Interactions in Metal Nanoparticles. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), S. 2200–2203.
- [247] ARBOUET, A. ; VOISIN, C. ; CHRISTOFILOS, D. ; LANGOT, P. ; FATTI, N.D. ; VALLÉE, F. ; LERMÉ, J. ; CELEP, G. ; COTTANCIN, E. ; GAUDRY, M. ; PELLARIN, M. ; BROYER, M. ; MAILLARD, M. ; PILENI, M.P. ; TREGUER, M.: Electron-Phonon Scattering in Metal Clusters. In: *Physical Review Letters* 90 (2003), S. 177401.
- [248] MARKEL, V.A. ; SHALAEV, V.M. ; ZHANG, P. ; HUYNH, W. ; TAY, L. ; HASLETT, T.L. ; MOSKOVITS, M.: Near-field optical spectroscopy of individual surface-plasmon modes in colloid clusters. In: *Physical Review B* 59 (1999), S. 10903–10909.
- [249] LIAO, H. ; WEN, W. ; WONG, G.K.: Photoluminescence from Au nanoparticles embedded in Au:oxide composite films. In: *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics* 23 (2006), S. 2518–2521.
- [250] QUINTEN, M.: Optical constants of gold and silver clusters in the spectral range between 1.5 eV and 4.5 eV. In: *Zeitschrift für Physik B* 101 (1996), S. 211–217.
- [251] MAJOUBE, M.: Vibrational Spectra of Adenine and Deuterium-Substituted Analogues. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 16 (1985), S. 98–110.
- [252] IBRAHIM, A. ; OLDHAM, P.B. ; STOKES, D.L. ; VO-DINH, T.: Determination of Enhancement Factors for Surface-Enhanced FT-Raman Spectroscopy on Gold and Silver Surfaces. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 27 (1996), S. 887–891.
- [253] KNEIPP, J. ; KNEIPP, H. ; WITTIG, B. ; KNEIPP, K.: One- and Two-Photon Excited Optical pH Probing for Cells Using Surface-Enhanced Raman and Hyper-Raman Nanosensors. In: *Nano Letters* 7 (2007), S. 2819–2823.

Anhang A

Publikationsliste

Eichelbaum, M.; Rademann, K.; Müller, R.; Radtke, M.; Riesemeier, H.; Görner, W.:

Zur Chemie des Goldes in Silicatgläsern: Untersuchungen zum nicht-thermisch aktivierten Wachstum von Goldclustern.

Angewandte Chemie 117 (2005), 8118-8122;

On the Chemistry of Gold in Silicate Glasses: Studies on a Nonthermally Activated Growth of Gold Nanoparticles.

Angewandte Chemie International Edition 44 (2005), 7905-7909.

Görner, W.; Matschat, R.; Radtke, M.; Reinholz, U.; Riesemeier, H.; Eichelbaum, M.; Rademann, K.:

Non-destructive investigation of composition, chemical properties and structure of materials by synchrotron radiation. *Insight* 48 (2006), 540-544.

Eichelbaum, M.; Schmidt, B.E.; Ibrahim, H.; Rademann, K.:

Three-photon-induced luminescence of gold nanoparticles embedded in and located on the surface of glassy nanolayers. *Nanotechnology* 18 (2007), 355702.

Eichelbaum, M.; Rademann, K.; Weigel, W.; Löchel, B.; Radtke, M.; Müller, R.:

Gold-Ruby Glass in a New Light: On the Microstructuring of Optical Glasses With Synchrotron Radiation.

Gold Bulletin 40 (2007), 278-282.

Eichelbaum, M.; Rademann, K.; Hoell, A.; Tatchev, D.M.; Weigel, W.; Stöber, R.; Pacchioni, G.:

Photoluminescence of Atomic Gold and Silver Particles in Soda-Lime Silicate Glasses.

Nanotechnology 19 (2008), 135701.

Eichelbaum, M.; Kneipp, J.; Schmidt, B.E.; Rademann, K.; Panne, U.:
Surface-enhanced Raman scattering and multiphoton-induced photoluminescence investigations of nanostructured glassy layers containing gold nanoparticles.

In Vorbereitung (2008).

Tatchev, D.M.; Eichelbaum, M.; Hoell, A.; Rademann, K.:
In-situ SAXS investigations of the synchrotron activated growth of gold nanoparticles in silicate glasses.

In Vorbereitung (2008).

Eichelbaum, M.; Rademann, K.; Hoell, A.; Tatchev, D.M.; Stößer, R.:
Photoluminescence and photoluminescence energy transfer of noble metal particles in silicate glasses.

In Vorbereitung (2008).

Anhang B

Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
a.u.	Arbitrary units
CW	Continuous wave
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
em	Emission
EPR	Elektronen-Paramagnetische Resonanz
ESI	Elektrosprayionisation
exc	Excitation
FWHM	Full width at half maximum
IR	Infrarot
LN2	Liquid nitrogen
MS	Massenspektrometrie
NBO	Non-bridging oxygen
PL	Photolumineszenz
R2PI	Resonante Zwei-Photonen-Ionisierung
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SAXS	Small angle X-ray scattering
SERS	Surface-enhanced Raman scattering
TD	Time-dependent
TE	Trapped electrons
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
Ti:Sa	Titan:Saphir
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
Vis	Visible
XANES	X-ray absorption near edge structure

Anhang C

Danksagung

Diese Arbeit wäre heute ohne die Vielzahl an Ideen, Anregungen, Gesprächen, zur Verfügung gestellten Geräten, technischen Unterstützungen, Hilfestellungen, Aufmunterungsversuchen, etc. und somit ohne die Hilfe vieler, vieler Freunde, Kommilitonen, Kollegen und Wissenschaftler nicht fertig.

Insbesondere ohne meinen Betreuer Prof. Rademann hätte ich die großartigen Möglichkeiten zur interdisziplinären Forschung in Berlin und sogar darüber hinaus nicht nutzen können. Für dieses mir entgegengebrachte Vertrauen möchte ich mich an dieser Stelle ausdrücklich bedanken.

Darüberhinaus gab es eine Vielzahl von Menschen an den unterschiedlichsten Einrichtungen, die mir sehr freundlich und wie selbstverständlich ihre Laboratorien und Geräte zur Verfügung stellten. Erwähnt sei hier ausdrücklich Herr Prof. Stößer, ohne dessen intensive Unterstützung die EPR-Untersuchungen nicht existent wären, und dessen Ideen viele Experimente erst initiiert haben. Erfolgreich war auch die Zusammenarbeit mit dem Hahn-Meitner-Institut: Armins große Leidenschaft für Röntgenkleinwinkelstreuung und Dragomirs Neigung zu schlaflosen Nächten im BESSY, und Sylvio, der aushalf, wenn Dragomir nach zwei Stunden Schlaf im Schnitt pro Tag doch mal müde wurde, haben uns sehr tief ins Glas schauen lassen. Die dritte große Kooperation fand an der exzellenten Freien Universität im Fachbereich Physik statt. Ich möchte Prof. Wöste, Prof. Schwentner, Thorsten und Torsten danken, dass wir die Untersuchungen zur nichtlinearen Lumineszenz so „außer der Reihe“ durchführen konnten. Wir, das sind die Undercover-Forscher Heide und Bruno, die wissenschaftlich und menschlich toll sind. Zwei, die ich auch an erster Stelle hätte erwähnen können (die Liste ist aber nicht nach Wertigkeit sortiert!), sind Willi und Marko, bei denen ich mich dafür bedanken möchte, dass sie mir ihr gesamtes Fluoreszenzequipment und oft genug ihre Zeit zur Verfügung gestellt haben. Auch Prof. Rettig als Leiter dieser Arbeitsgruppe möchte ich für die Unterstützung danken. Prof. Panne und

Janina gehören ebenfalls zu der Sorte von Menschen, die sich von Ideen begeistern lassen können, und dafür offenbar sehr gern viel Zeit investieren. In diesem Fall zur Untersuchung des SERS-Effekts an meinen Schichten. Danke! Ein großer Dank geht auch an das großartige Team von der BAMline, insbesondere an Martin, Dr. Riesemeier und Prof. Görner, die so nachahmenswert unbürokratisch Wissenschaft betreiben, wenn es sein muss auch am Wochenende. Herrn Prof. Schlögl und seinem Team am Fritz-Haber-Institut bin ich zu besonderem Dank verpflichtet, insbesondere Herrn Klein, Frau Weinberg, Herrn Pfänder und Dr. Su für die TEM-Probenpräparation, dafür, mit dem TEM vertraut gemacht worden zu sein und Messungen am TEM durchzuführen (während draußen mit Presslufthammern gearbeitet wurde), und für die spektakulären REM-Aufnahmen. Dr. Löchel, Uli, Josef, Herrn Köhrich und den anderen vom AZM am BESSY danke ich für das erste Wort im Titel dieser Arbeit, das gäbe es nämlich nicht ohne sie! Prof. Pacchioni und Frau Siculo haben für mich die essentiellen Gold-Silicatkomplexe berechnet, auf denen viele Interpretationen der experimentellen Ergebnisse basieren: Vielen Dank dafür! Ich danke auch Dr. Birckner für die Messung der Quantenausbeuten, Dr. Müller, Herrn Schadrack, und Frau Koslowski für den Schmelzofen, die Einführung in die Glaspolitur und in die Glas-Community, Prof. Kemnitz und Hannes für die Idee zum Sol-Gel-Verfahren, Fred dafür, dass er alles und jeden auf dem Gebiet der Gläser kennt, Herrn Lück für die Erfüllung der Werkstattaufträge trotz schlechter Skizzen, Dr. Kauschka, meinen Korrekturlesern Marc, Marcus und - natürlich - Katrin, Stefan für viele inspirierende Gespräche fernab der Arbeit, den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe Wolfgang, Adnan, Tim, Oliver, Muhammer, Dr. Moritz, Frau Kaukel, Frau Ehlers, Frau Gründer, Anna, Claudia, Markus, mit denen ich sehr spezielle und daher unvergessliche Arbeitsgruppenausflüge z.B. auf Draisinen, unter unbeleuchteten Humboldt-Eichen, in meine Geburtsstadt, wo die Züge nur alle zwei Stunden fahren und in beinahe alle Restaurants im Großraum Berlin hatte. Zu guter Letzt danke ich meinem Chemielehrer, Herrn Dr. Süptitz, auch wenn er es anders sieht, aber ohne dessen Inspiration ich nie Chemie studiert hätte! Ich danke allen meinen Freunden und allen vergessenen Helfern, meiner Familie habe ich ja bereits die Arbeit gewidmet. Fine.

Anhang D

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Maik Eichelbaum, geboren am 18.08.1980 in Lutherstadt Wittenberg, die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet und verfasst zu haben.

Berlin, den